

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

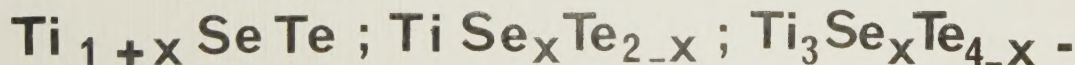
Le Diplôme de Docteur de Spécialité (3^e cycle)
en Chimie Appliquée

par

Yves ARNAUD

Licencié ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DU SYSTEME TITANE-TELLURE ET DE NOUVEAUX COMPOSES TERNAIRES :



Soutenue le 5 février 1972 devant la commission d'examen

MM. C. Courty

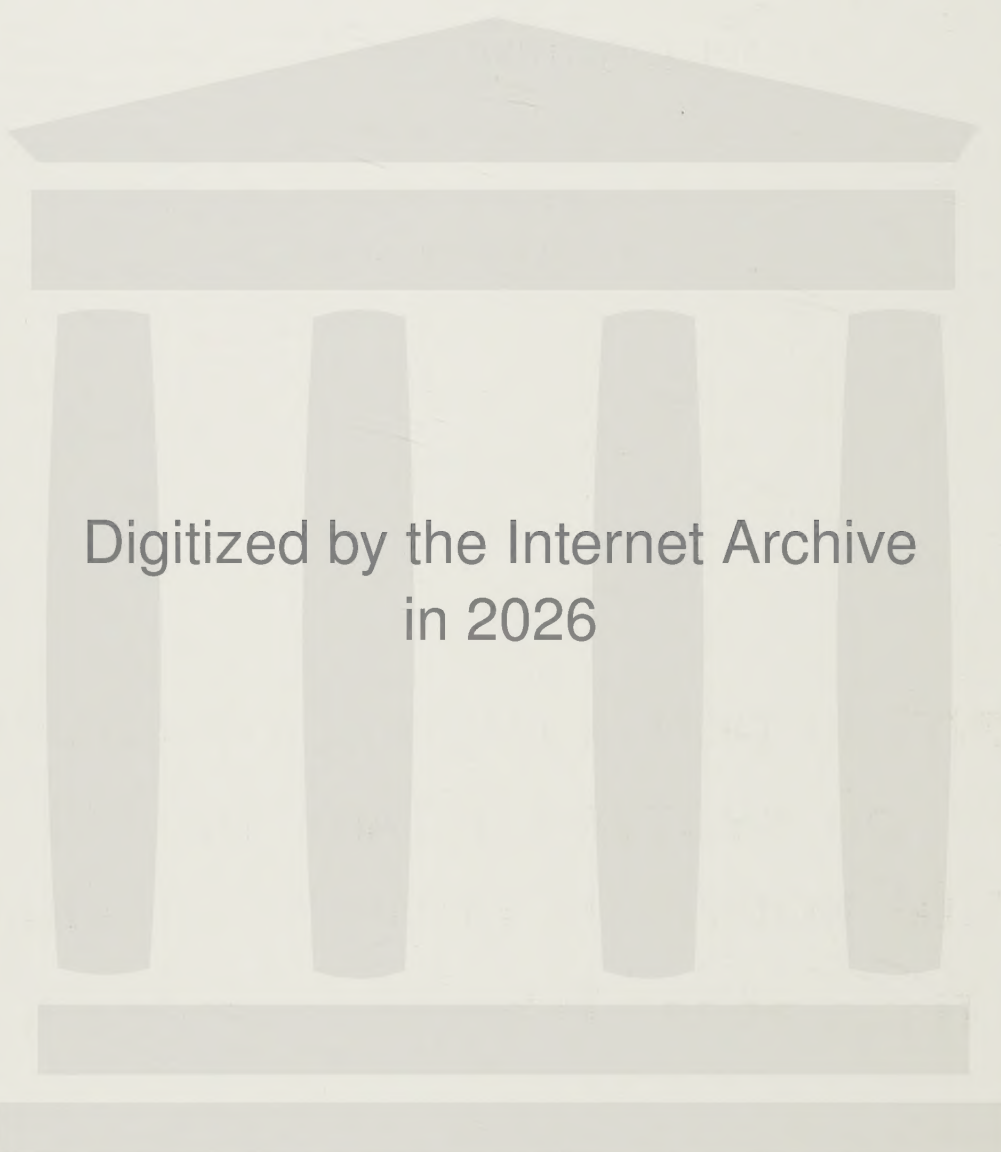
E.F. Bertaut

Ch. Eyraud

M. Chevreton

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0003

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

Le Diplôme de Docteur de Spécialité (3^e cycle)
en Chimie Appliquée

par

Yves ARNAUD

Licencié ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DU SYSTEME TITANE-TELLURE ET DE NOUVEAUX COMPOSES TERNAIRES : $Ti_{1+x}SeTe$; $TiSe_xTe_{2-x}$; $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ -

Soutenue le 5 février 1972 devant la commission d'examen

MM . C . Courty

E.F. Bertaut

Ch. Eyraud

M. Chevreton

Président

Examineurs



Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. N.
Observatoire	M. le Professeur J. H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été dirigé par Monsieur Maurice CHEVRETON, Professeur à l'I.N.S.A. de Lyon. Je suis heureux de lui manifester ici ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire d'Etude des Matériaux du Département de Mécanique de l'I.N.S.A., les nombreux conseils et l'attention soutenue dont il m'a fait bénéficier tout au long de cette étude.

Monsieur le Professeur Clément COURTY qui dirige le Laboratoire de Chimie Physique à l'U.E.R. de Chimie et Biochimie de l'Université Claude Bernard m'a permis d'entreprendre ce travail et en a largement facilité la réalisation. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma vive reconnaissance pour la confiance qu'il a toujours témoignée à mon égard et pour avoir bien voulu accepter la présidence de mon jury.

Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique et Monsieur le Professeur Charles EYRAUD me font l'honneur de participer au jury de ma thèse. Qu'ils me permettent de les en remercier chaleureusement.

Il m'est particulièrement agréable de remercier également mes camarades des Laboratoires d'Etude des Matériaux et de Chimie Physique de toute l'aide qu'ils m'y ont apportée et de l'ambiance cordiale qu'ils ont su y entretenir.

INTRODUCTION

De nombreuses études ont été consacrées, ces dernières années, aux chalcogénures des métaux de la première série de transition (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), qui présentent de grandes analogies structurales et d'intéressantes propriétés physiques, magnétiques par exemple.

Un grand nombre de ces composés ont une structure apparentée au type B₈, (NiAs), qui correspond à un empilement hexagonal compact d'anions, dans les sites octaédriques duquel se trouvent situés les cations. Très souvent, en outre, on a affaire à des composés "non stoechiométriques". Les écarts par rapport à la composition MX (structure NiAs) correspondent le plus fréquemment à des lacunes en métal. BERTAUT (1), à propos de la pyrrhotine Fe₇S₈, a montré que les atomes de métal et les lacunes ont tendance, à température ordinaire, à s'ordonner sur les sites octaédriques.

On connaît aujourd'hui de nombreuses structures lacunaires ordonnées apparentées au type NiAs. Lorsque le nombre de lacunes devient élevé on aboutit, à la limite, à la composition MX₂ du type Cd(OH)₂ dans lequel, selon la direction de l'axe sénaire, des plans de sites octaédriques vides, (lacunes), alternent avec des plans régulièrement occupés par les cations. Dans notre laboratoire, plusieurs systèmes binaires (2), (3), (4), et ternaires (5), (6), ont été particulièrement étudiés. Les études des composés du titane se sont avérées singulièrement délicates, et dans le cas des sélénures (3), on a montré que les difficultés de préparation, ainsi que l'influence étroite de l'histoire thermique des produits sur les

structures observées, pouvaient expliquer les nombreuses contradictions que l'on peut relever dans la bibliographie.

Dans l'étude des systèmes Ti-Te et Ti-Se-Te que nous avons entreprise, les difficultés sont du même ordre. Les tellurures de titane ont déjà été étudiées abondamment, et l'on trouve effectivement, une grande complexité dans les résultats publiés jusqu'ici.

Un des premiers travaux sur les tellurures de titane est dû à OFTEDAL (7), qui, en 1926, signale un composé TiTe_2 hexagonal.

En 1949, EHRLICH (8) étudie le système Ti-Te pour des compositions comprises entre $\text{Ti}_{1,00}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{0,50}\text{Te}$. Il conclut au passage progressif de TiTe hexagonal de type NiAs, à TiTe_2 hexagonal de type Cd(OH)_2 , avec variation continue des paramètres de maille.

En 1957 et 1959, en étudiant le système Ti-Te aux compositions riches en titane, (à partir de $\text{Ti}_{1,00}\text{Te}$), HAHN et NESS (11) obtiennent une phase hexagonale " TiTe " entre $\text{Ti}_{1,00}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{1,33}\text{Te}$, puis une phase tétragonale " Ti_2Te ", entre $\text{Ti}_{1,43}\text{Te}$ et Ti_4Te . Les paramètres de maille hexagonale de produits appartenant à la phase " TiTe ", après traitement environ 4 semaines à $800-1000^\circ\text{C}$, calculés à partir de diagrammes d'oscillation sur des monocristaux ou de diagrammes de poudre, sont doubles de ceux de EHRLICH (8) et ne varient pas avec la teneur en tellure. Les paramètres de maille des composés appartenant à la phase " Ti_2Te " tétragonale varient également très peu avec la composition.

En 1958, Mc TAGGART et WADSLEY (9) ainsi que BEAR et Mc TAGGART (10) confirment la maille hexagonale ($2a'$, $2c'$) trouvée par HAHN et NESS pour " TiTe ". Ils préparent également TiTe_2 et Ti_2Te_3 . Ils observent un écart notable entre la densité mesurée et la densité calculée pour le composé " TiTe ".

Ils expliquent cet écart par la présence de lacunes en anions et en cations.

GRONVOLD et col. (12) étudient, en 1961, le composé Ti_5Te_4 dont la structure tétragonale de groupe d'espace $I 4/m$, (maille : $a = 10,64 \text{ \AA}$; $c = 3,772 \text{ \AA}$), ne présente aucune analogie avec la structure NiAs . Ce composé correspond à la phase " Ti_2Te " signalée par HAHN et NESS (11).

RAAUM et col. (13), en 1962, étudient le domaine de composition compris entre $\text{Ti}_{0,476}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{4,0}\text{Te}$. Ils distinguent :

1°) une phase Ti_{2-x}Te comprenant des composés hexagonaux de $\text{Ti}_{0,476}\text{Te}$ à $\text{Ti}_{0,666}\text{Te}$, et des composés monocliniques de $\text{Ti}_{0,666}\text{Te}$ à $\text{Ti}_{0,805}\text{Te}$.

2°) un domaine biphasé " Ti_5Te_4 " + Ti_3Te_4 monoclinique de $\text{Ti}_{0,82}\text{Te}$ à $\text{Ti}_{1,176}\text{Te}$;

3°) le composé tétragonal stoechiométrique " Ti_5Te_4 " sans domaine homogène appréciable. Les composés monocliniques sont obtenus par trempes à partir de 1000 ou de 600°C , sans modification sensible des paramètres de maille.

En 1962, CHEVRETON et BERTAUT (14) obtiennent le composé Ti_3Te_4 à structure lacunaire ordonnée, M_3X_4 isotype de Cr_3Te_4 ; les paramètres de la maille monoclinique centrée sont : $a \simeq a\sqrt{3} = 6,82 \text{ \AA}$; $b \simeq a' = 3,85 \text{ \AA}$; $c \simeq 2c' = 12,66 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 28'$; (a' et c' étant les paramètres de la pseudomaille hexagonale B8).

En 1966, SUZUKI et WAHLBECK (15) effectuent une étude cinétique de la décomposition de TiTe_2 . La vitesse de perte de masse en fonction du temps leur laisse supposer l'existence de différentes phases qu'ils désignent par :

" TiTe_2 ; $\text{Ti}_{10}\text{Te}_{19}$; Ti_4Te_7 ; Ti_2Te_3 ; TiTe ; Ti_5Te_4 ; Ti_2Te ".

En 1968, BRUNIE et CHEVRETON (16) observent que dans Ti_5Te_8 les lacunes semblent s'ordonner selon le modèle $\text{M}_5\Box_3\text{X}_8$, donnant ici une maille hexagonale :

$$a = 2a' = 7,686 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 2c' = 12,786 \text{ \AA}.$$

Un certain nombre de travaux a porté sur des composés ternaires contenant du titane, du type M_2TiX_4 par exemple (2), (5), mais aucun travail n'a été publié jusqu'ici, à notre connaissance, sur le système Ti-Se-Te.

Dans des domaines voisins, JACQUIN et HUBER (17) et JACQUIN (18) signalent, pour le système Ti-S-Se et pour des compositions proches de $\text{TiS}_x\text{Se}_{2-x}$ en particulier, le passage continu de TiSe_2 à TiS_2 par substitution de soufre au sélénium.

DORONINA, FILATKINA et BATSANOV (19), BATSANOV et DORONINA (20), BABOT (6), BABOT, CHEVRETON et BRUNIE (21) ont étudié récemment des composés ternaires Cr-S-Se et Cr-Se-Te et ont retrouvé des structures lacunaires analogues à celles rencontrées pour les systèmes binaires. De plus, BABOT, CHEVRETON et BRUNIE montrent que dans certains composés $\text{Cr}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ se superpose à la surstructure due à l'ordonnement des lacunes une surstructure liée à l'ordre des anions Se et Te. D'une maille monoclinique ayant pour paramètres :

$$a \approx a'\sqrt{3} \quad ; \quad b \approx a' \quad ; \quad c \approx 2c' \quad ;$$

on passe ainsi à une maille monoclinique de paramètres a et b doubles :

$$a \approx a'\sqrt{3} \times 2 \quad ; \quad b \approx a' \times 2 \quad ; \quad c \approx 2c' \quad ; \quad (a' \text{ et } c' \text{ étant les paramètres de la pseudomaille hexagonale B8}).$$

Nous avons nous même entrepris, et nous exposons dans le présent mémoire :

1°) L'étude du système binaire TiTe dans le domaine de composition compris entre $\text{Ti}_{0,50}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{2,0}\text{Te}$, à l'exclusion du domaine allant de $\text{Ti}_{0,59}\text{Te}$ à $\text{Ti}_{0,66}\text{Te}$ qui a déjà fait l'objet d'une étude approfondie dans notre laboratoire (16).

2°) l'étude du système ternaire Ti-Se-Te pour trois types de composés : $Ti_{1+x}SeTe$ avec $0 \leq x \leq 1$; $TiSe_xTe_{2-x}$ avec $0 \leq x \leq 2$; $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ avec $0 \leq x \leq 4$.

Le plan de notre exposé est le suivant :

Chapitre I : Techniques expérimentales.

Chapitre II : Etude de composés titane-tellure.

Chapitre III : Etude de composés ternaires $Ti_{1+x}SeTe$ et $TiSe_xTe_{2-x}$.

Chapitre IV : Etude de composés ternaires $Ti_3Se_xTe_{4-x}$.

Résumé et conclusions.

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DES PRODUITS

Les produits étudiés, binaires et ternaires, sont préparés par synthèse directe à partir des éléments purs en ampoules de silice vidées d'air et scellées. Cette technique courante présente ici une grande difficulté en raison de l'affinité du titane pour l'oxygène et de sa réactivité à haute température vis à vis de la silice. On parvient à protéger la paroi des ampoules à l'aide d'un film de carbone obtenu par pyrolyse de quelques gouttes d'acétone. De plus nous avons observé que l'on doit commencer le traitement thermique par des paliers à des températures inférieures à 1000°C pour éviter la formation de carbure de titane. Effectivement, il est très difficile d'empêcher complètement l'attaque du film de carbone, puis de la silice, lors de traitements prolongés à des températures supérieures à 1000°C. A 1000°C la tension de vapeur du titane n'est pas négligeable, environ 10^{-8} mm de mercure (23), et facilite cette attaque. Nous limitons ce risque d'attaque en utilisant des capsules cylindriques d'alumine placées dans les ampoules, et en effectuant des traitements de courte durée à l'issue desquels nous vérifions la conservation du film de carbone. De la sorte, les produits en réaction sont doublement isolés de la silice, compte non tenu des émissions de vapeur durant le chauffage.

Les éléments très purs utilisés sont du titane "3N" en grains fins conservés sous azote, du tellure en lingots

qui est pulvérisé juste avant l'emploi, du sélénium en poudre. Nous préférons le titane en grains fins au titane en éponge car des produits homogènes peuvent être obtenus dès le premier traitement, ce qui nous permet, en pratique, de réduire notablement la durée totale des traitements et par là les risques d'attaque. Les meilleurs résultats sont obtenus par un chauffage initial d'une semaine à la température de 600°C , atteinte par paliers, suivi, après broyage, d'un traitement à la température désirée n'excédant pas 1100°C . Au-dessus de cette température on doit se limiter à des traitements de courte durée (1 à 4 h). Les traitements se terminent en général par une trempe à partir de températures comprises entre 400 et 1100°C .

La composition des produits formés est déterminée, en première approximation, par la proportion des réactifs de départ. Les principales difficultés tiennent à la formation éventuelle d'impuretés dues à une attaque de l'enceinte. Dans certains cas nous avons pu ainsi identifier aux rayons X les oxydes Ti_2O_3 , Ti_4O_7 et le siliciure Ti_5Si_3 . Les produits pollués sont éliminés; néanmoins ils sont quelquefois exploitables; dans certains d'entre eux nous avons recueilli des monocristaux. On savait déjà que la préparation des chalcogénures de titane est particulièrement délicate (3), (22). Les difficultés rencontrées par différents auteurs, tant en raison de l'attaque de l'enceinte réactionnelle que de l'influence étroite des traitements thermiques sur les produits obtenus, expliquent en partie de nombreux résultats apparemment contradictoires rencontrés dans la bibliographie.

II. ETUDE AUX RAYONS X.

1) Chambre de Guinier

La détection des raies parfois très faibles et localisées aux petits angles, requiert l'utilisation d'une chambre

de Guinier par transmission. Nous disposons de chambres CGR de 240 mm de circonférence, et d'une chambre de Nonius de 360 mm. La poudre étudiée est fixée par un film d'une sorte de collodion (solution à 10 % de nitrocellulose dans l'acétate d'amyle). Il s'avère, en outre, que ce film constitue une protection suffisante au cours de la pose pour les séléniotellurures particulièrement instables à l'air.

La chambre Nonius, avec étalon interne d'aluminium, est utilisée dans certains cas pour la détermination des paramètres de maille. Cette méthode est bien adaptée à l'étude de produits monocliniques dont les raies aux grands angles seraient difficiles à indexer sur un diagramme Debye-Scherrer. Nous obtenons ainsi la valeur des paramètres avec une précision relative moyenne de 1/10000 sur a, b, c, et une incertitude d'environ 2% sur β .

Pourtant, l'utilisation d'une chambre de Guinier constitue, dans certains cas, une source d'ambiguïté. En effet le monochromateur sélectionne, dans le spectre du tube, non seulement la radiation choisie ($K\alpha$ ou $K\alpha_1$) de longueur d'onde λ , mais également les harmoniques $\lambda/2$, .. λ/n du spectre blanc (24). En pratique on doit redouter la présence de $\lambda/2$ qui peut produire des raies parasites. Il est donc indispensable de vérifier l'origine des raies faibles aux petits angles **avant** de les imputer à une surstructure. En général, les raies $\lambda/2$ sont plus larges et diffuses que les raies de surstructure avec lesquelles elles peuvent également se superposer. Elles sont d'autant plus intenses que l'est la radiation $\lambda/2$ dans le spectre continu du tube, et leur intensité varie ainsi avec la tension d'utilisation. Nous avons réussi à éliminer les raies $\lambda/2$ (fig. 1, 15c et 16c par exemple) en travaillant à une tension V suffisamment faible pour que la longueur d'onde limite du spectre blanc soit supérieure à $\lambda/2$. La longueur d'onde minimale du spectre

blanc est donnée par l'expression

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad \text{soit} \quad \lambda_{\min}(\text{\AA}) = \frac{12400}{V(\text{volts})} \quad (24)$$

On évite donc l'harmonique $\lambda/2$ si le potentiel V d'excitation reste inférieur à $V_{\max}(\text{volts}) = \frac{12400}{\lambda/2} = \frac{24800}{\lambda} \quad (\text{\AA})$

En pratique nous avons choisi $V = 14 \text{ kV}$ avec une anticathode de cuivre ($\lambda = \text{Cu } K\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$), et $V = 13 \text{ kV}$ avec une anticathode de cobalt ($\lambda = \text{Co } K\alpha_1 = 1,78892 \text{ \AA}$).

Ces conditions nécessitent des temps de pose importants mais encore acceptables (24 à 48 h avec une anticathode de cuivre). Nous avons également appliqué la technique des films et écrans superposés (2) qui utilise les différences des coefficients d'absorption des radiations λ et $\lambda/2$. Cette technique permet de détecter la présence des raies $\lambda/2$. Cependant elle est moins précise que la technique de pose à basse tension. En outre, elle est inopérante dans les cas où des raies $\lambda/2$ se superposent à des raies de surstructure.

2) Chambre Debye-Scherrer

Une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence est utilisée, avec montage asymétrique des films et étalon interne (aluminium ou bromure de potassium), pour la détermination précise des paramètres de maille lorsque les raies aux grands angles sont fines et indexées avec certitude.

3) Chambre à monocristaux.

Nous utilisons une chambre de Weissenberg CGR (180 mm de circonférence) qui nous permet, en particulier, de confirmer les résultats obtenus sur poudres dans la détermination des mailles.

Chapitre II

ETUDE DES COMPOSES TITANE-TELLURE

Nous avons préparé différents composés Ti_uTe en mélangeant les produits de départ selon deux domaines de composition distincts qui nous ont paru spécialement intéressants, compte tenu des résultats de la bibliographie :

$$0,50 \leq u \leq 0,59 \quad \text{et} \quad 0,667 \leq u \leq 2,50$$

I. ETUDE DU DOMAINE $Ti_{0,50}Te - Ti_{0,59}Te$

1) Préparations

a) Dans ce domaine de composition nous avons effectué, au cours d'une première série d'essais, des traitements de 2 jours à $1000^{\circ}C$ se terminant soit par une trempe à partir de $800^{\circ}C$, soit par un refroidissement lent.

Dans tous les cas nous obtenons un excès de tellure mélangé au produit de la réaction. La proportion de tellure non combiné décroît lorsque croît la teneur u en titane dans le mélange de départ.

b) Dans une seconde série d'essais, les parois de l'ampoule sont protégées par un tube d'alumine. Un premier traitement débute par des paliers aux basses températures (de 400 à $600^{\circ}C$); nous chauffons ensuite à $1300^{\circ}C$ environ pendant 1 jour et nous refroidissons lentement jusqu'à $1000^{\circ}C$.

Après trempe à partir de cette température nous obtenons un composé $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$ pur et bien cristallisé.

Dans un second traitement ce composé est "recuit" pendant 8 jours à 400°C et trempé à partir de 400°C .

2 . ETUDES PAR DIFFRACTION X

a) Etude des poudres

Les diagrammes de Guinier a et b (fig. 1) correspondent respectivement aux composés $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$ trempés à partir de 1000°C et de 400°C . Ils ont été réalisés sous une tension d'excitation de l'anticathode de 40 kV.

Les diagrammes c et d ont été réalisés à basse tension sur les mêmes composés ($\lambda = \text{Cu K}\alpha_1$ - 14 kV).

Le "recuit" à 400°C n'introduit pas de modification notable de la position et de l'intensité relative des raies; les diagrammes a et b sont pratiquement identiques, ainsi que les diagrammes c et d. Sur les diagrammes à 14 kV (c et d) certaines raies ont disparu, d'autres sont moins intenses relativement.

Les raies éliminées sont dues à la radiation parasite $\lambda/2$.

L'indexation des raies qui subsistent peut être réalisée à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 3,772 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 6,457 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

On remarque une diminution importante de l'intensité de la raie 00.1 à laquelle se superposait la raie parasite 00.2 $\lambda/2$ sur les diagrammes a et b (40 kV), faussant ainsi son intensité par rapport aux autres raies B8. La maille trouvée peut être comparée à celle obtenue par RAAUM et col.(13), pour des composés ayant subi durant 20 jours un traitement

Fig. 1 - Diagrammes de Guinier de $\text{Ti}_{0.542}\text{Te}$ -
 (Trempe à partir de 400 et 1000°C)
 $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV (a, b) - 14 kV (c, d).

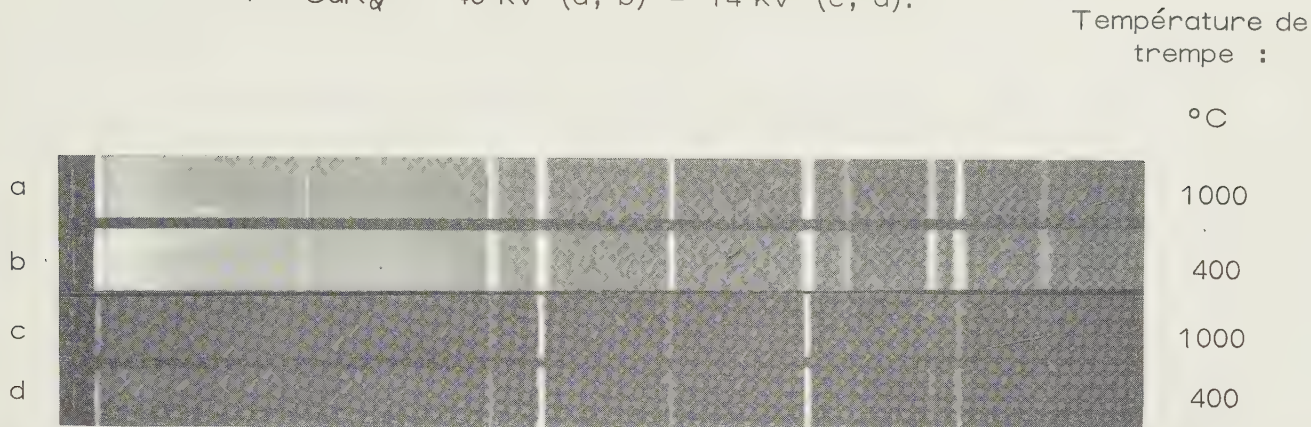
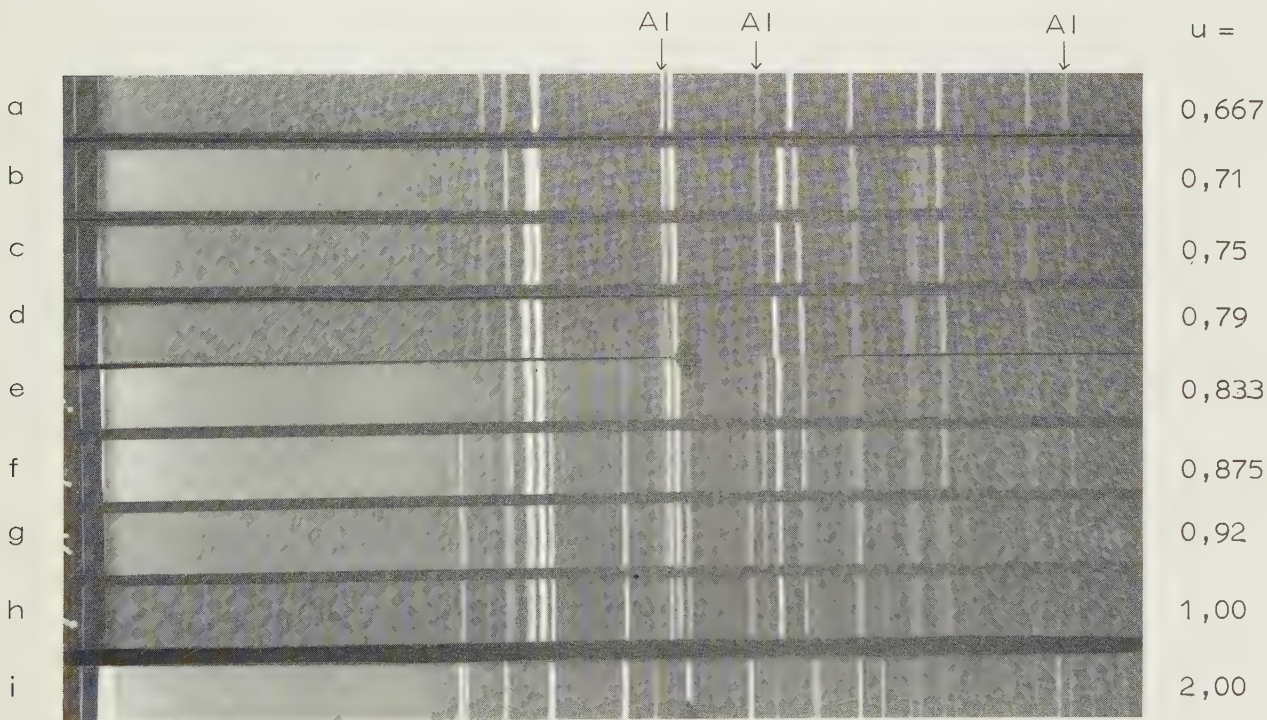


Fig. 2 - Diagrammes de Guinier des composés Ti_uTe
 obtenus à 600°C $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV -
 Etalon interne Al -



à 600°C terminé par une trempe à partir de cette température.
 Les valeurs des paramètres indiquées par ces auteurs
 pour la maille hexagonale sont

$$\text{pour Ti}_{0,521}\text{Te} : a = 3,783 \text{ \AA} ; c = 6,471 \text{ \AA}$$

$$\text{pour Ti}_{0,556}\text{Te} : a = 3,807 \text{ \AA} ; c = 6,442 \text{ \AA}$$

par interpolation, on calcule à la composition $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$:

$$a = 3,796 \text{ \AA} ; c = 6,455 \text{ \AA}.$$

Seules les valeurs de c sont en bon accord; l'écart
 observé entre la valeur que nous obtenons pour a et celle
 déduite par interpolation des résultats de RAAUM, $\Delta a \approx 0,024 \text{ \AA}$,
 est nettement supérieur à l'incertitude sur les mesures ($0,004 \text{ \AA}$).

b) Etude de monocristaux

Dans la première série de préparations en particulier,
 (réactions incomplètes), des cristaux en plaquettes hexagonales
 de quelques dixièmes de millimètre de diamètre ont pu être
 isolés, à partir de produits traités à 1000°C et refroidis
 lentement ou trempés à partir de 1000°C. La composition de
 départ était " $\text{Ti}_{0,526}\text{Te}$ " mais le produit formé était mélangé
 à une quantité notable de tellure. Les diagrammes d'oscilla-
 tion conduisent encore à une maille hexagonale du type B8
 ($a = a' ; c = c'$). A partir d'un diagramme de Guinier effectué
 sur des cristaux broyés on détermine les paramètres :

$$a = 3,777 \pm 0,004 \text{ \AA} ; c = 6,496 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs, en particulier celle du paramètre c,
 sont voisines de celles trouvées par RAAUM et col. (13) pour
 le composé TiTe_2

$$a = 3,766 \text{ \AA} ; c = 6,491 \text{ \AA}.$$

ependant, comme pour les composés $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$, la valeur que nous obtenons pour a est inférieure à celle fournie par RAAUM. De plus la valeur très faible de l'intensité de la raie 00.1 du diagramme de poudre montre que le type de structure de ce composé est différent de celui de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ contrairement à ce que l'on peut relever dans la bibliographie (8), (9), (13).

Des diagrammes d'oscillation, effectués sur des monocristaux prélevés sur le produit $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$ "recuit" à 400°C , conduisent également à une maille hexagonale du type B8. Ainsi cette étude de cristaux confirme directement les résultats obtenus sur les poudres à la composition $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$.

Il semble bien, en particulier, qu'aucune surstructure ne vienne se greffer sur la maille hexagonale "B8" trouvée dans ce domaine riche en tellure.

II. ETUDE DU DOMAINE $\text{Ti}_{0,667}\text{Te} - \text{Ti}_{2,50}\text{Te}$

Nous avons préparé, pour $0,667 \leq u \leq 1,00$, une série de composés qui a subi des traitements à $600, 800$, et 1000°C . Plusieurs préparations, avec des traitements variés, ont été également effectuées pour des compositions de départ correspondant à : $u = 0,90 ; 1,00 ; 2,00 ; 2,50$.

Les résultats permettent de distinguer plusieurs régions.

1) Produits de composition : $0,667 \leq u \leq 1,00$.

a) Préparations.

Des mélanges de départ de compositions correspondant à $u = 0,667 ; 0,71 ; 0,75 ; 0,79 ; 0,833 ; 0,875 ; 0,92 ; 1,00$, sont traités pendant 7 jours à 600°C et trempés

à partir de cette température. Après broyage, les produits obtenus subissent un second traitement durant 32 jours à 600°C et sont trempés à partir de 600°C.

Ensuite, les produits correspondant à $u = 0,71$ et $u = 0,79$ sont séparés chacun en deux parties :

- une partie est portée pendant 3 jours à 800°C et trempée à partir de 800°C ;
- l'autre partie, après un traitement identique à 800°C, est portée, en plus, 22 heures à 1000°C et trempée à partir de 1000°C.

Le produit correspondant à $u = 0,75$ obtenu à 600°C est traité à nouveau pendant 18 h à 1000°C et trempé à partir de 1000°C.

b) Etude des produits préparés et trempés à 600°C.

Les diagrammes de Guinier (fig. 2, a à h) des composés obtenus par trempe à l'issue du second traitement à 600°C montrent une évolution progressive en fonction de la composition :

- Le diagramme de $\text{Ti}_{0,667}\text{Te}$ (fig. 2a) peut être indexé à l'aide d'une maille hexagonale (tableau I).

Comme pour le composé $\text{Ti}_{0,542}\text{Te}$ on observe aux petits angles des raies parasites dues à la radiation $\lambda/2$. Les paramètres sont ceux d'une maille hexagonale B8:

$$a = a' = 3,783 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad ; \quad c = c' = 6,366 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

- Les diagrammes suivants (fig. 2b à 2d, pour $u = 0,71$; $0,75$; $0,79$) sont plus riches en raies. Les indexations nécessitent des mailles monocliniques de paramètres :
 $a \simeq a'\sqrt{3}$; $b \simeq a'$; $c \simeq 2c'$. (a' et c' étant les paramètres de la pseudomaille B8).

Le tableau II indique, à titre d'exemple, l'indexation du diagramme de $\text{Ti}_{0,75}\text{Te} = \text{Ti}_3\text{Te}_4$. Les paramètres calculés sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,905 \pm 0,007 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 3,835 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad ; \\ c &= 12,651 \pm 0,010 \text{ \AA} \quad ; \quad \beta = 90,55^\circ. \end{aligned}$$

TABLEAU III

Paramètres de maille des composés Ti_uTe obtenus à différentes températures.

u	temp. de trempage °C	a Å ou $a'\sqrt{3}$ Å ± 0,007 Å	b Å ou a' Å ± 0,004 Å	c Å ± 0,005 Å	β ± 0,03°	V_0^3 Å ³ ± 0,2 Å ³
0,50	1000	(6,542)	3,777	6,496	(90°)	80,25
0,542	1000	(6,533)	3,772	6,457	(90°)	79,55
0,667	600	(6,708)	3,873	6,366	(90°)	82,7
"	800	(6,696)	3,866	6,350	(90°)	82,2
0,71	600	6,862	3,844	12,66	90,47°	83,5 x4
"	800	(6,713)	3,876	6,359	(90°)	82,7
"	1000	(6,691)	3,863	6,366	(90°)	82,3
0,75	600	6,905	3,835	12,65	90,55°	83,7 x4
"	1000	6,792	3,859	12,68	~ 90°	83,1 x4
"	800	(6,709)	3,874	6,356	(90°)	82,6
0,79	600	6,959	3,831	12,67	90,67°	84,5 x4
"	800	6,891	3,840	12,69	90,55°	84,0 x4
"	1000	(6,737)	3,890	6,342	(90°)	83,1

Pour les compositions voisines $u = 0,71$ et $u = 0,79$ et pour le même traitement thermique à 600°C , les valeurs numériques des paramètres de la maille monoclinique sont indiquées dans le tableau III. On constate une variation progressive des paramètres de cette maille monoclinique en fonction de la composition (fig. 4 et 5).

- Sur les diagrammes correspondant à $0,833 \leq u \leq 1,00$ (fig. 2e à 2h), on observe des raies correspondant sensiblement à celles du diagramme de $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$ (fig. 2d), et des raies supplémentaires d'une phase que nous identifions à " Ti_5Te_4 " tétragonal décrit par GRONVOLD et col. (12). Cette phase tétragonale est donc ici mélangée à une phase monoclinique dont la composition est très voisine de $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$. La proportion de Ti_5Te_4 croît avec la valeur de u du mélange de départ, comme le montre l'augmentation de l'intensité des raies de cette phase.

La figure 2i représente le diagramme d'un composé Ti_2Te que nous avons préparé, et qui appartient au domaine homogène de la phase " Ti_5Te_4 " (12).

c) Etude des produits préparés et trempés à 800 et 1000°C .

La figure 3 (a, b et c) qui rassemble les diagrammes des composés obtenus à différentes températures (600 , 800 et 1000°C) pour les compositions de départ : $\text{Ti}_{0,71}\text{Te}$; $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$; $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$, permet des comparaisons en fonction de la température. Les diagrammes sont nettement différents quand la température de traitement s'élève et les raies intenses voisines sont de moins en moins résolues. Le quadruplet, $(20\bar{2} ; 202 ; 11\bar{2} ; 112)$, observé à 600°C se réduit à une seule raie à 800°C pour $\text{Ti}_{0,71}\text{Te}$ et à 1000°C pour $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$. Il en est de même du doublet $(310 ; 020)$.

$\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ qui a subi un traitement de courte durée (18 h) à 1000°C , donne des raies plus nombreuses et plus floues que les autres composés.

L'indexation des diagrammes montre que l'on passe, dès 800°C pour $\text{Ti}_{0,71}\text{Te}$, et à 1000°C pour $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$, de la maille monoclinique à une maille hexagonale de type B8. Pour $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ obtenu à 1000°C la déformation monoclinique est certaine, mais faible, et ne peut être évaluée avec précision. La forme quadratique utilisée pour le calcul des paramètres, qui semble impliquer une maille orthorhombique, ne représente en fait qu'une première approximation (tableau IV). Les valeurs des paramètres, déterminées à partir des diagrammes a, b et c de la figure 3, sont rassemblées dans le tableau III. Le tableau V contient l'indexation du diagramme de Guinier d'un composé $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ traité pendant 1 jour à 1000°C , 2 jours à 800°C et trempé à partir de 800°C : la maille est hexagonale du type B8.

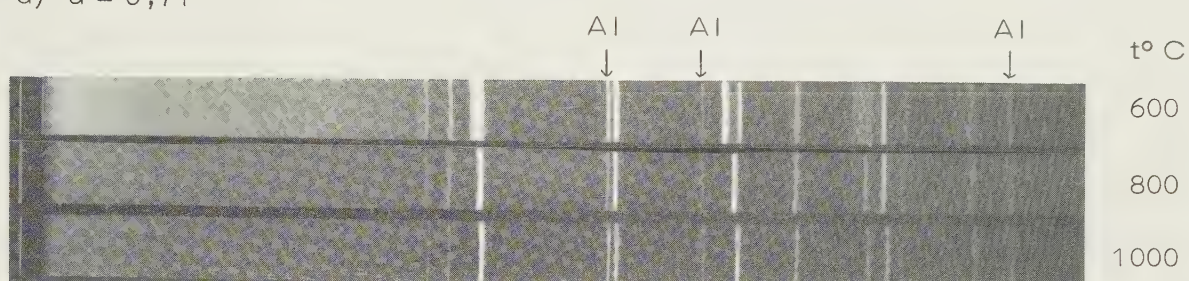
Les valeurs des paramètres a et c figurent dans le tableau III.

Les évolutions des paramètres et de la symétrie de la maille des composés $\text{Ti}_{0,71}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$ en fonction de la température de traitement et de trempe sont très comparables : lorsque cette température s'élève, les déformations monoclinique et orthorhombique diminuent et l'on tend vers une symétrie hexagonale.

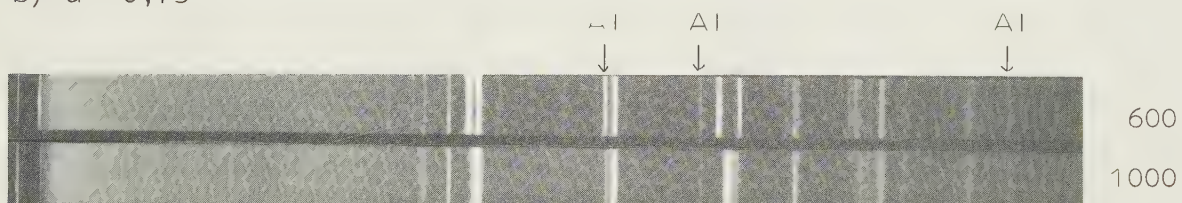
Par contre, la comparaison des paramètres de maille des produits $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ obtenus par trempes à partir de 800 et 1000°C nécessite que l'on tienne compte de l'histoire thermique qui diffère de celle des composés $\text{Ti}_{0,71}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$ trempés à partir des mêmes températures. $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$, traité 32 jours à 600°C puis 18 h à 1000°C et trempé à partir de 1000°C , conserve une déformation monoclinique et orthorhombique, l'équilibre thermique n'ayant pas été atteint.

Fig. 3 - Diagrammes de Guinier des composés Ti_uTe obtenus
à 600, 800 et 1000°C - $\lambda = CuK\alpha$ - 40 kV -
Etalon interne Al -

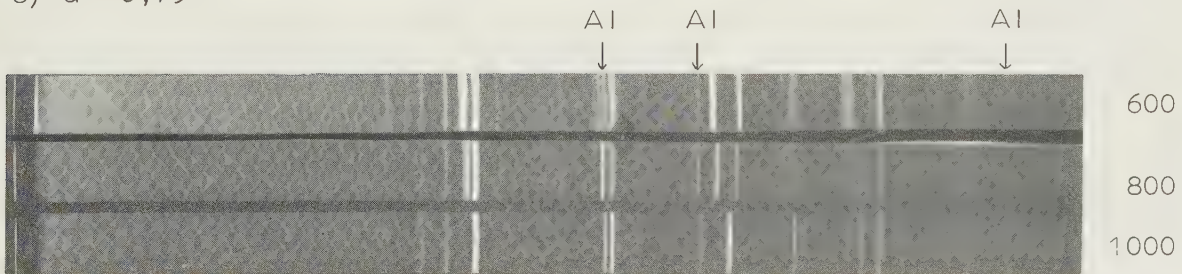
a) $u = 0,71$



b) $u = 0,75$



c) $u = 0,79$



Après trempe à 800°C, mais traitement préalable 1 jour à 1000°C et 2 jours à 800°C, ces déformations disparaissent complètement. La structure du composé $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ trempé à partir de 1000°C apparaît ainsi comme une forme de transition, au même titre que celle du composé $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$, obtenu après traitement et trempe à 800°C, chez qui l'on observe également une diminution des déformations.

Les figures 4 et 5, qui représentent la variation des paramètres de maille des composés Ti_uTe en fonction de la teneur en titane aux différentes températures de traitement (600, 800 et 1000°C), permettent d'observer le passage de la symétrie monoclinique à la symétrie hexagonale. Les paramètres a et c des composés hexagonaux obtenus à 1000°C varient de façon continue avec la teneur en titane.

2) Produits obtenus pour les compositions de départ
 $0,90 \leq u \leq 2,50$.

Pour des compositions de départ $u = 0,90$; $1,00$; $2,00$; $2,50$, nous avons effectué différentes préparations comportant des traitements de plusieurs jours à 800°C et à 1000 ou 1100°C, terminés par des trempes à partir de ces températures. Nous obtenons pour $u = 0,90$ et $u = 1,00$ des mélanges de la phase Ti_3Te_4 et de la phase Ti_5Te_4 , et pour $u = 2,00$ et $u = 2,50$, des composés appartenant à la phase Ti_5Te_4 (fig. 2i).

Le domaine de la phase Ti_5Te_4 qui englobe ces compositions est assez étendu.

Aux températures plus élevées les préparations présentent de grandes difficultés. Ainsi, par traitement en capsule d'alumine placée à l'intérieur de l'ampoule de silice, nous observons toujours après 2 à 4 jours vers 1250-1350°C une attaque importante de la silice, même si le traitement débute par des paliers entre 400 et 600°C.

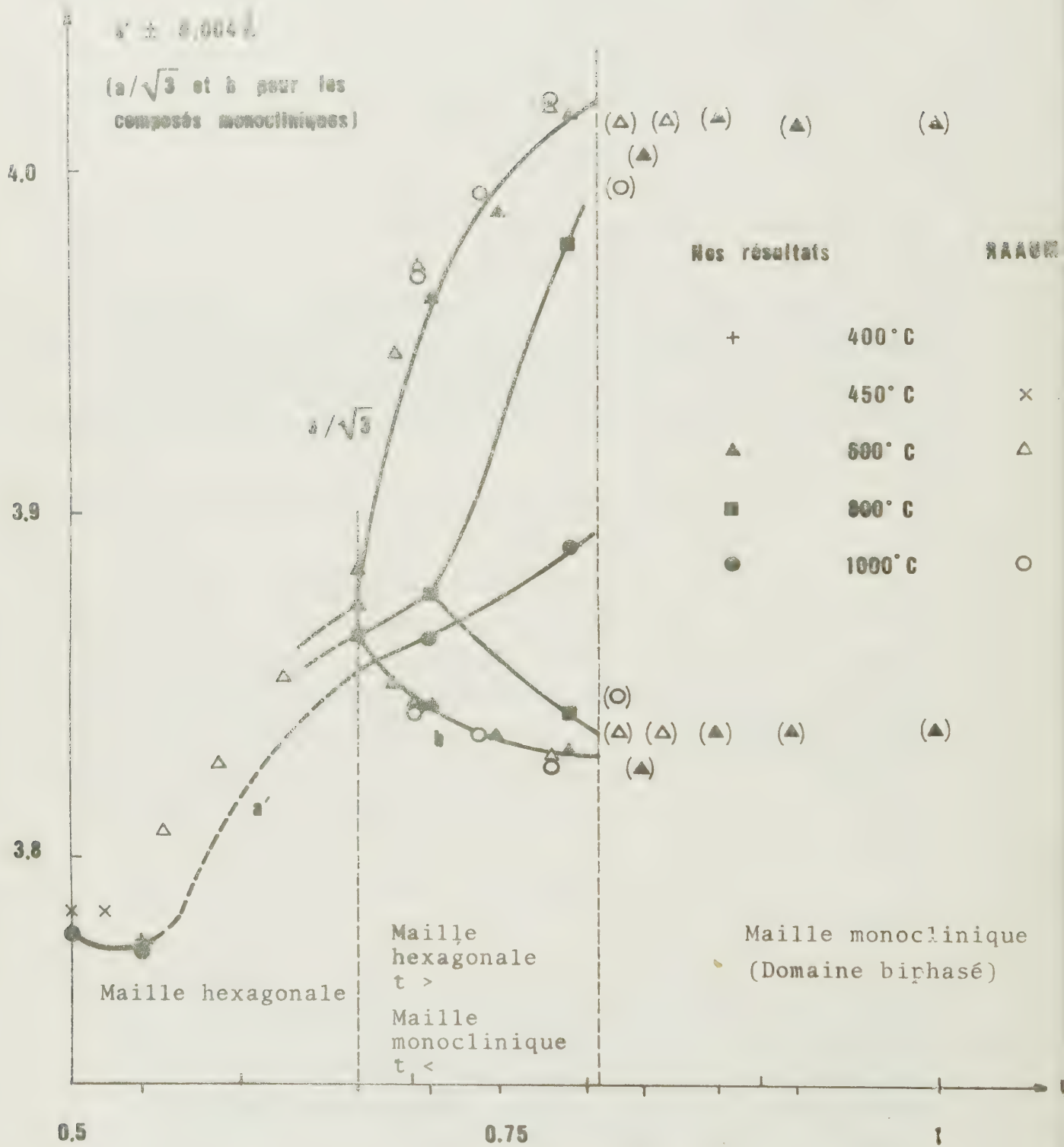


Figure 4

Paramètres, des différents composés Ti_uTe préparés à 400, 600, 800 et 1000°C.

a' : mailles hexagonales

$a/\sqrt{3}$ et b : mailles monocliniques.

Nos résultats

RAAUM

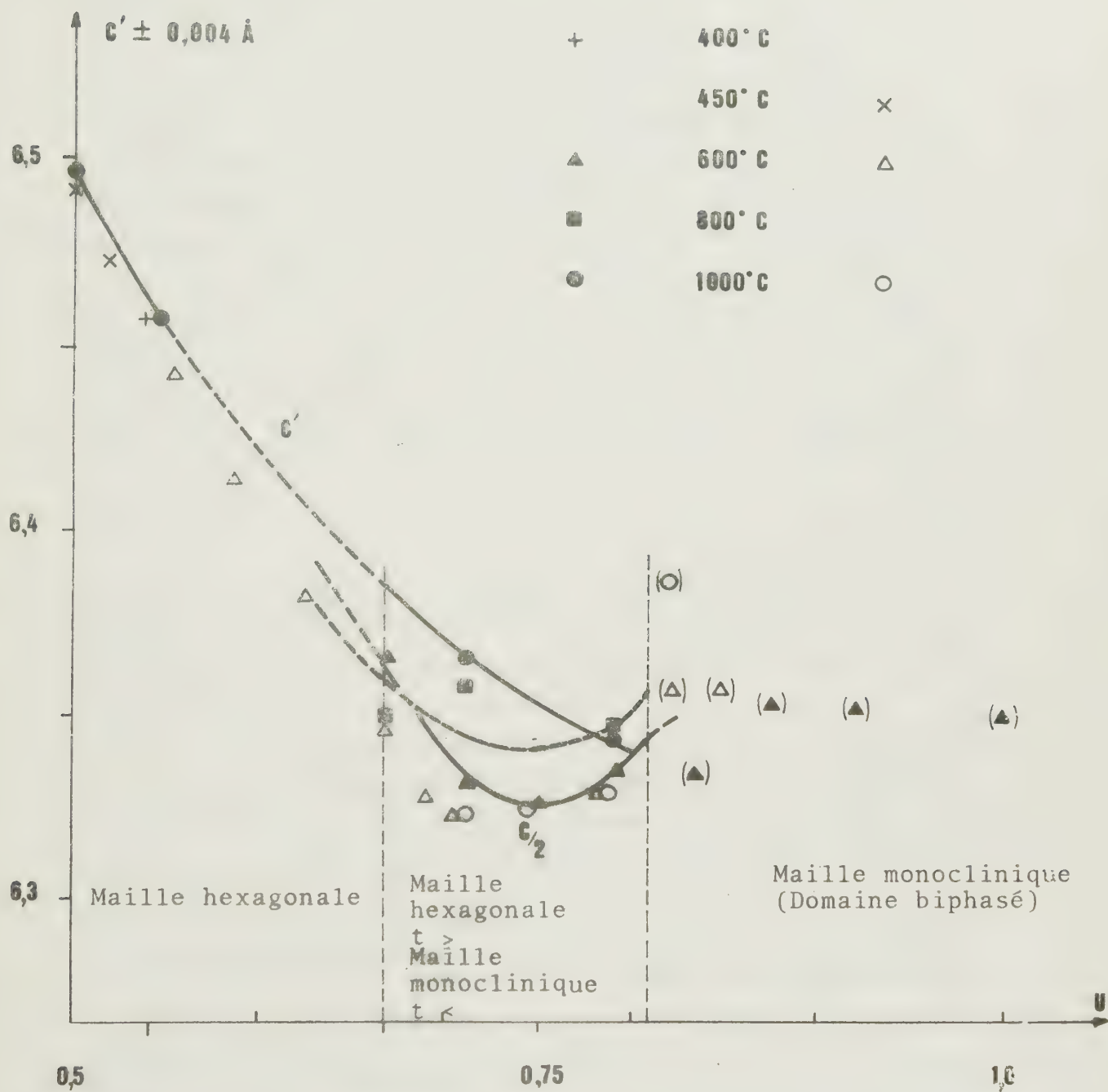


Figure 5

Paramètre c des différents composés Ti_uTe préparés à 600, 800 et 1000°C.

c' : mailles hexagonales

$c/2$: mailles monocliniques.

Les tellurures formés dans ces conditions appartiennent à la phase Ti_5Te_4 lorsque les compositions de départ sont $Ti_{2,5}Te$ et $Ti_{2,00}Te$. Après trempe à partir de $1000^{\circ}C$ ou de $1100^{\circ}C$, nous obtenons, pour $Ti_{0,90}Te$ et $Ti_{1,00}Te$, un tellurure appartenant au domaine homogène de Ti_3Te_4 monoclinique. Ceci apparaît en contradiction avec les observations effectuées, en fonction de la température aux compositions $Ti_{0,71}Te$, $Ti_{0,75}Te$, $Ti_{0,79}Te$, qui montrent le passage d'une maille monoclinique à basse température, à une maille hexagonale à haute température. Il semble qu'on doive attribuer ce résultat différent à l'impossibilité d'obtenir une trempe efficace lorsqu'on opère dans une capsule d'alumine scellée dans une ampoule de silice.

RESUME ET DISCUSSION

En résumé, dans le domaine de composition compris entre $Ti_{0,50}Te$ et $Ti_{2,50}Te$ nos résultats sont les suivants :

- pour $0,50 \leq u \leq 0,59$ et $u = 0,667$ nous observons, quelle que soit la température de traitement, des composés hexagonaux à maille B8. La faible intensité de la raie 00.1 d'un composé très proche de $TiTe_2$ semble montrer que la structure n'est pas exactement du type $Cd(OH)_2$.

- pour $0,667 \leq u \leq 0,80$ nous obtenons, à $600^{\circ}C$ des composés monocliniques à structure lacunaire ordonnée du type $M_3\Box X_4$.

- pour $0,80 < u \leq 1,00$, à $600^{\circ}C$ également, nous obtenons un mélange de deux composés appartenant aux phases Ti_3Te_4 monoclinique, et Ti_5Te_4 tétragonale.

- pour $u = 2,00$ et $u = 2,50$ les composés obtenus appartiennent au domaine homogène de Ti_5Te_4 tétragonal quelle que soit la température de traitement.

Ces résultats concordent avec ceux de CHEVRETON et BERTAUT (14), en ce qui concerne Ti_3Te_4 monoclinique, et ceux de RAAUM et col. (13) pour les autres compositions.

Lorsque les températures de traitement dépassent 600°C , nos résultats diffèrent de ceux de RAAUM et col. Pour ces auteurs, en effet, les produits obtenus vers 1000°C entre $\text{Ti}_{0,70}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{0,82}\text{Te}$ conservent tous une maille monoclinique, et des valeurs de paramètres de maille sensiblement identiques, sauf à la composition $\text{Ti}_{0,820}\text{Te}$ (fig. 4, 5). Nous avons, au contraire, observé une transformation progressive, lorsque la température s'élève, de tous les composés monocliniques obtenus après traitement et trempe à 600°C . La maille tend à devenir hexagonale, la valeur finale du paramètre a' étant comprise entre les valeurs de $a/\sqrt{3}$ et de b observées pour la maille monoclinique à 600°C . La transformation est complète dès 800°C pour $\text{Ti}_{0,71}\text{Te}$ et vers 1000°C pour $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$. Toutes les raies des diagrammes de Guinier sont celles d'une maille B8, sauf dans le cas de $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ où quelques raies faibles traduisent encore la présence d'un composé monoclinique à côté du composé hexagonal.

Nos résultats permettent d'expliquer en partie ceux de EHRLICH (8) qui, pour des préparations vers 800°C , n'observe de $\text{Ti}_{0,50}\text{Te}$ à TiTe que des composés hexagonaux. Cependant d'après nos observations la phase hexagonale "TiTe" obtenue par différents auteurs (8), (9), (10), (11), semble ne jamais apparaître pour $\text{Ti}_{0,90}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{1,00}\text{Te}$. A haute température (1000°C) le domaine homogène de la phase hexagonale s'étendrait donc jusque vers $\text{Ti}_{0,80}\text{Te}$ au moins contre $\text{Ti}_{0,667}\text{Te}$ à 600°C .

Chapitre III

ETUDE DES COMPOSES $Ti_{1+x}SeTe$ et $TiSe_xTe_{2-x}$

INTRODUCTION

Nous avons préparé plusieurs séries de composés ternaires appartenant au système Ti-Se-Te. L'étude des composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$, dans lesquels nous avons pu isoler des monocristaux, fera l'objet du chapitre IV.

Nous décrivons ici :

- 1°) Des composés $Ti_{1+x}SeTe$, ($0 \leq x \leq 1$), contenant la même proportion atomique de sélénium et de tellure.
- 2°) Des composés $TiSe_xTe_{2-x}$, ($0 \leq x < 2$), à proportions variables de sélénium et de tellure.

Nous avons obtenu de nombreux composés nouveaux, dont les structures et les dimensions des mailles dépendent étroitement des traitements thermiques, et qui présentent beaucoup d'analogies avec les composés binaires correspondants.

I. ETUDE DES COMPOSES $Ti_{1+x}SeTe$

1) Préparations.

Des traitements thermiques de deux sortes sont utilisés :

- a) Dans une première série, les produits sont traités pendant 10 jours à $600^\circ C$, 1 jour à $1000^\circ C$, 2 jours à $800^\circ C$ puis trempés à partir de $800^\circ C$. Ils sont ensuite homogénéisés

Fig. 6 - Diagrammes de Guinier des composés $Ti_{1+x}SeTe$
 obtenus à 800°C (600°C pour $1+x = 1,50$, fig. 6n)
 $\lambda = CuK\alpha$ - 40 kV - Etalon interne Al.

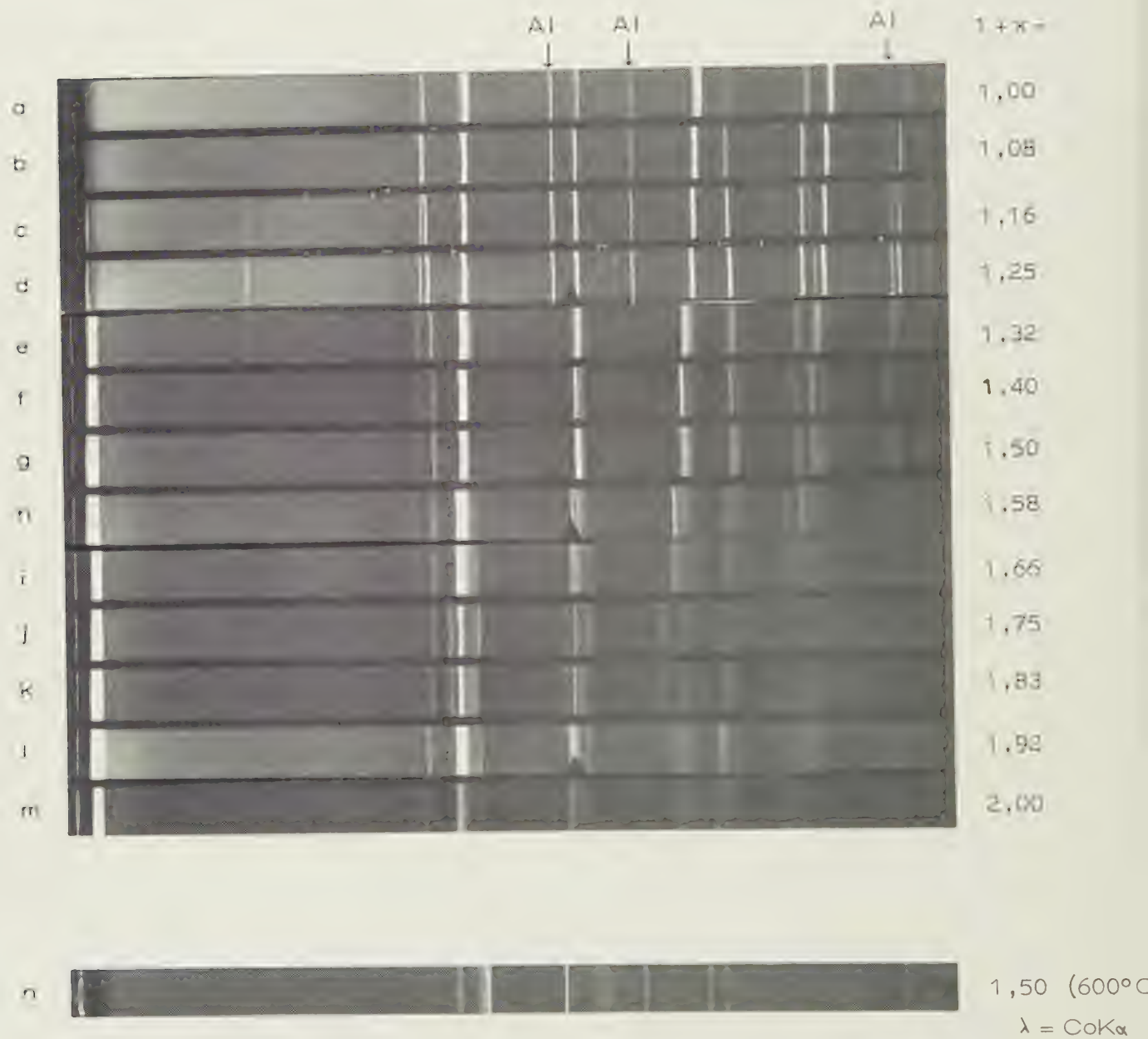


Fig. 6' - Diagrammes de Guinier des composés $Ti_{1+x}SeTe$
 (première série : 800°C, 13 jours - trempe 800°C)
 $\lambda = CuK\alpha$ - 14 kV - Etalon interne Al -

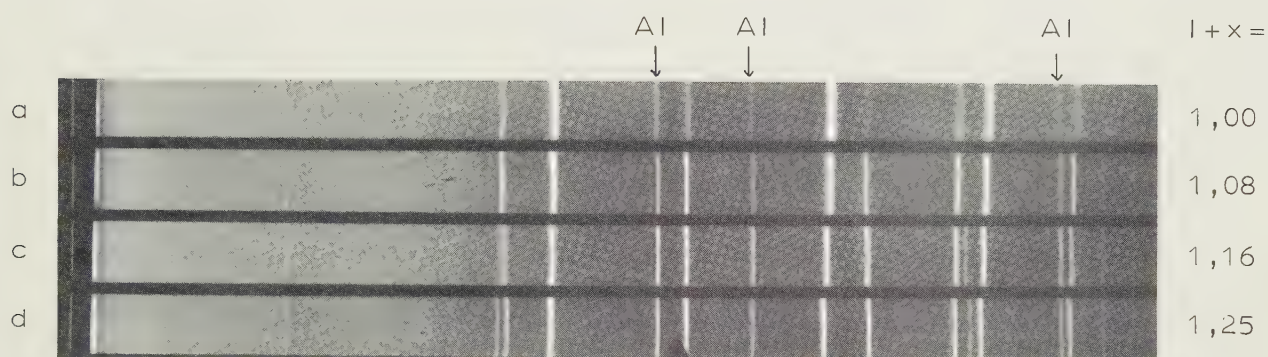
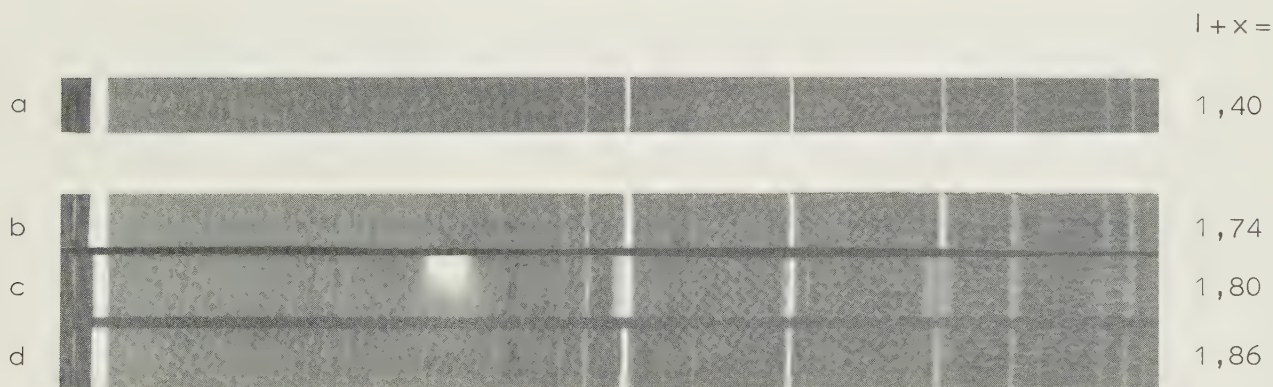


Fig. 7 - Diagrammes de Guinier des composés $Ti_{1+x}SeTe$
 (seconde série : 1100°C, 2 jours - 800°C, 1 jour -
 trempe 800°C) - $\lambda = CuK\alpha$ - 40 kV -



seul le composé $\text{Ti}_{1,80}\text{SeTe}$ présente des raies diffuses (7c).

Dans les deux séries, l'indexation des différents diagrammes ne présentant pas de raies diffuses, peut être effectuée à l'aide d'une maille hexagonale B8 (de paramètres a' et c').

Le tableau VII rend compte, à titre d'exemple, de l'indexation du diagramme du composé $\text{Ti}_{1,16}\text{SeTe}$ (première série). On remarque la présence de plusieurs raies faibles dues à la radiation parasite $\lambda/2$. La présence de ces raies faibles, pourrait à priori prêter à confusion, et être interprétée par une maille agrandie de paramètres doubles.

Cette ambiguïté est complètement levée grâce à un diagramme réalisé sous faible tension d'excitation (fig. 6'). On constate également une diminution d'intensité de la raie 00.1, qui à 40 kV (fig. 6), se superposait aux réflexions parasites de la radiation $\lambda/2$ sur les plans (10.0) et (00.2). Pour le composé TiSeTe , comme nous l'avons déjà observé pour TiTe_2 , l'intensité de cette raie 00.1 est particulièrement faible. Elle croît de $x = 0$ à $x = 0,25$ et décroît de nouveau pour $x > 0,25$ (première série; figures 6 et 6').

Lorsque la teneur en titane dépasse $1+x = 1,40$, on observe dans la première série de composés, un élargissement progressif des raies (fig. 6), en même temps que des zones très diffuses apparaissent à côté des raies intenses. Les raies bien localisées peuvent s'indexer encore, en première approximation, à l'aide de mailles hexagonales B8 dont les paramètres sont indiqués entre parenthèses dans le tableau VI qui récapitule l'ensemble des valeurs obtenues pour les paramètres et les volumes des mailles B8. Sur la figure 6, on remarque cependant que certains élargissements se résolvent en doublets, laissant supposer une déformation au moins orthorhombique du réseau. La présence des zones floues, en outre manifeste probablement une inhomogénéité

des composés formés dans des conditions thermiques où l'état d'équilibre de la structure n'est pas atteint. D'ailleurs, dans la série des composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$, nous avons obtenu (Chap. IV), après un traitement à 600°C suivi de trempe, et à la composition de départ $Ti_{1,50}SeTe$, un mélange de deux phases monocliniques dont les paramètres de maille sont respectivement voisins de ceux de Ti_3Te_4 et de Ti_3Se_4 monocliniques (fig. 6n). (La figure 6n montre des raies fines contrairement à ce que l'on observe à 800°C pour la même composition (fig : 6g). On doit admettre alors que ces phases monocliniques ne sont plus stables à 800°C, et d'autre part, que lorsque $x \geq 0,32$, les composés ternaires hexagonaux $Ti_{1+x}SeTe$ ne se forment qu'à température supérieure à 800°C. Ceci rejoint les résultats obtenus sur les composés binaires Ti_uTe pour $0,71 \leq u \leq 0,79$. (Chap. II).

Le tableau VIII rend compte de l'indexation du produit " $Ti_{1,5}SeTe$ " (600°C). Les paramètres de maille de la phase dominante, voisine de Ti_3Se_4 monoclinique, sont :

$$\begin{aligned} a' \sqrt{3} \approx a &= 6,398 \pm 0,007 \text{ \AA} & ; & \quad a' \approx b = 3,562 \pm 0,004 \text{ \AA} ; \\ 2c' \approx c &= 12,04 \pm 0,009 \text{ \AA} & ; & \quad \beta = 90^\circ 51' \pm 3' \end{aligned}$$

Dans la seconde série, on observe, à la composition $Ti_{1,80}SeTe$ (fig. 7c), des raies diffuses comparables à celles rencontrées dans la première série lorsque $x \geq 0,32$.

Aux deux compositions voisines, $1+x = 1,74$ et $1+x = 1,86$, les raies restent fines et la maille est hexagonale. On observe également, sur les diagrammes de certains composés de la seconde série correspondant à de fortes teneurs en titane ($1+x = 1,40$, fig. 7b, c et d), des raies parasites très faibles provenant de la présence de traces de Ti_2O_3 (25).

Les figures 8 et 9 représentent les variations des paramètres de maille des composés $Ti_{1+x}SeTe$ de la première et de la seconde série, en fonction de la teneur en titane.

TABLEAU VI

Valeur des paramètres des produits $Ti_{1+x}SeTe$

Les valeurs entre parenthèses correspondent à des produits mal cristallisés.

Traitement 800°C ; trempe 800°C				Traitement 1000°C, 800°C ; trempe 800°C			
1+x	a' ° ±0,007 Å	c' ° ±0,005 Å	V' ° ³ ±0,2 Å	1+x	a' ° ±0,006 Å	c' ° ±0,007 Å	V' ° ± 0,3 Å
1,00	3,635	6,257	71,6	1,00	3,623	6,269	71,2
1,08	3,661	6,297	73,1	1,06	3,643	6,292	72,3
1,16	3,672	6,275	73,3	1,14	3,651	6,305	72,8
1,25	3,684	6,252	73,5	1,20	3,666	6,358	74,0
1,32	3,723	6,228	74,7	1,25	3,666	6,298	73,3
1,40	3,75	6,21	75,5	1,32	3,718	6,204	74,1
1,50	3,784	6,24	77,3	1,40	3,751	6,213	75,7
				1,50	3,768	6,238	76,7
a' ° c' ° V' °							
1,50	(3,77) (3,78)	(6,49) (6,24)	(79,9) (77,2)	1,54	3,766	6,221	76,4
1,58	(3,81) (3,75)	(6,26) (6,41)	(78,5) (78,1)	1,60	3,763 3,767	6,212 6,226	76,2 76,5
1,66	(3,81)	(6,25)	(78,4)	1,66	3,777	6,238	77,0
1,75	(3,80)	(6,25)	(78,4)	1,74	3,768	6,224	76,5
1,83	(3,80)	(6,27)	(78,5)	1,75	3,771	6,230	76,7
1,92	(3,77) 3,807 (cristal)	(6,24) 6,255	(76,8) 78,5	1,80	3,764	6,227	76,4
2,00	(3,81)	(6,37)	80,3)	1,86	3,784	6,230	77,3
				1,88	3,774	6,238	76,9
				1,94	3,775	6,230	76,9
				2,00	3,772 3,771	6,236 6,236	76,8 76,8

TABLEAU VI bis

Paramètres des produits $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$ mesurés sur monocristaux.

	$\text{Ti}_{1,00}\text{SeTe}$	$\text{Ti}_{1,20}\text{SeTe}$	$\text{Ti}_{1,25}\text{SeTe}$	$\text{Ti}_{1,32}\text{SeTe}$
$\begin{array}{c} a' \text{ \AA} \\ +0,04 \text{ \AA} \end{array}$	3,67	3,64		3,70
$\begin{array}{c} c' \text{ \AA} \\ +0,05 \text{ \AA} \end{array}$	6,29		6,28	6,21

On observe un écart notable, nettement supérieur à l'incertitude des mesures, entre les valeurs des paramètres dans les deux séries. Compte tenu des résultats identiques obtenus avant et après le dernier traitement de 13 jours à 800°C, on peut considérer que les composés de la première série correspondent approximativement aux formes stables à 800°C dont les structures sont mal définies pour $1+x \geq 1,40$.

Pour les composés de la seconde série, on doit admettre que la faible durée du traitement à 800°C (1 jour) n'a pas permis de modifier de façon sensible la structure hexagonale obtenue à haute température, (1100°C, 2 jours) pour les composés correspondant à $1+x \geq 1,40$.

b) Etude des monocristaux

Des monocristaux ont pu être isolés sur des composés obtenus après divers traitements (trempes à partir de 800, 1000, 1050°C). Pour TiSeTe , $\text{Ti}_{1,20}\text{SeTe}$, $\text{Ti}_{1,25}\text{SeTe}$, ils se présentent sous forme de plaquettes minces, hexagonales, atteignant 1 mm de largeur et d'épaisseur inférieure à 0,1 mm. Ils sont très souvent maclés. Pour $\text{Ti}_{1,32}\text{SeTe}$ ce sont des bâtonnets allongés, à section hexagonale, d'un millimètre de long et 0,5 mm de large environ.

Une première étude de ces cristaux à l'aide de diagrammes d'oscillation, (par exemple fig. 10), nous a permis de confirmer les dimensions des mailles hexagonales trouvées à partir des diagrammes de poudre. Le tableau VI bis indique les valeurs de paramètres obtenues à partir des diagrammes d'oscillation. Ces valeurs correspondent bien à des mailles hexagonales B8 : $a = a'$; $c = c'$.

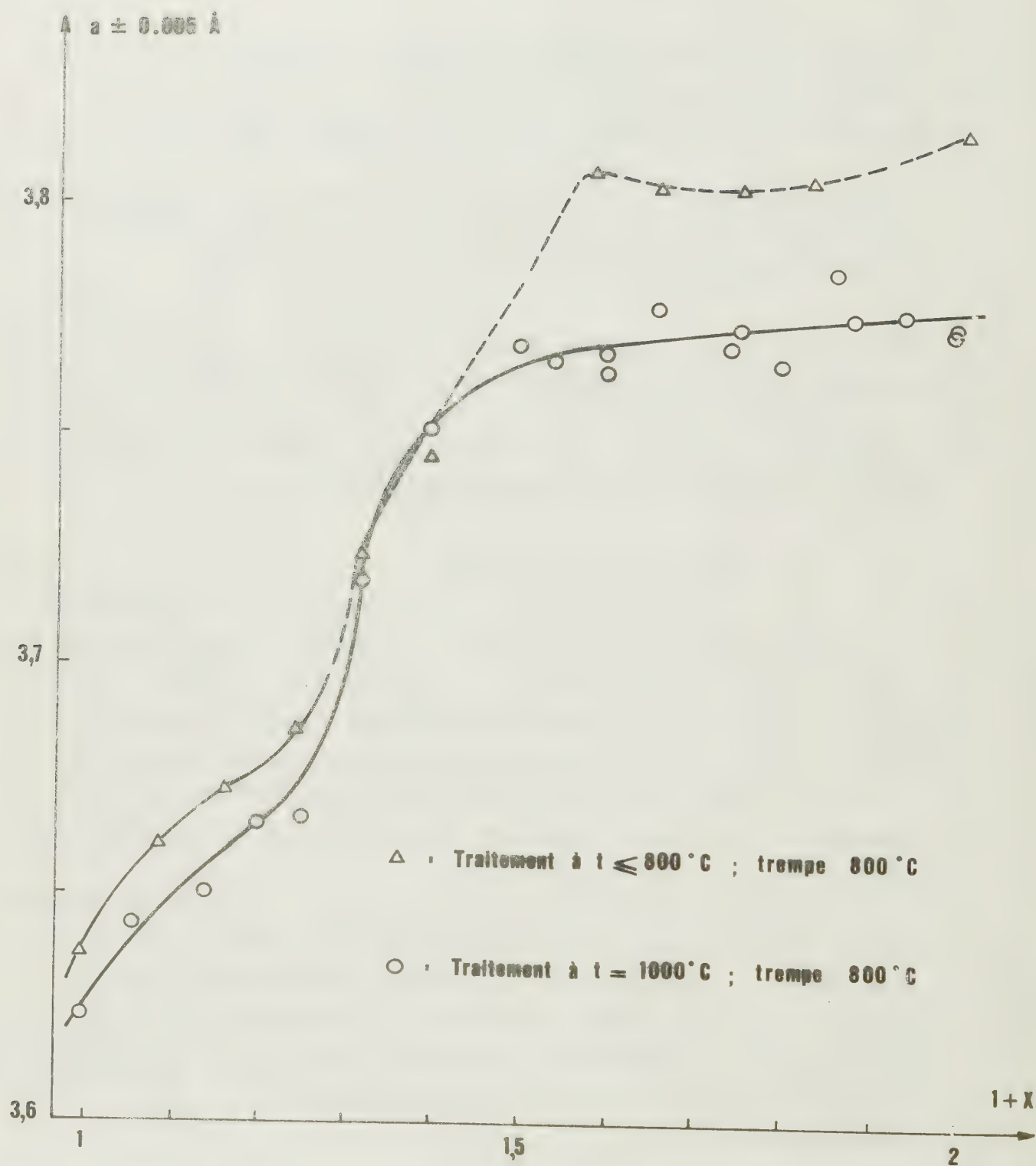


Figure 8

Paramètre de maille a des composés $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$. Pour $(1+x) > 1$, les valeurs a des composés traités à $t \leq 800^\circ\text{C}$, sont approximatives (courbe en pointillé).

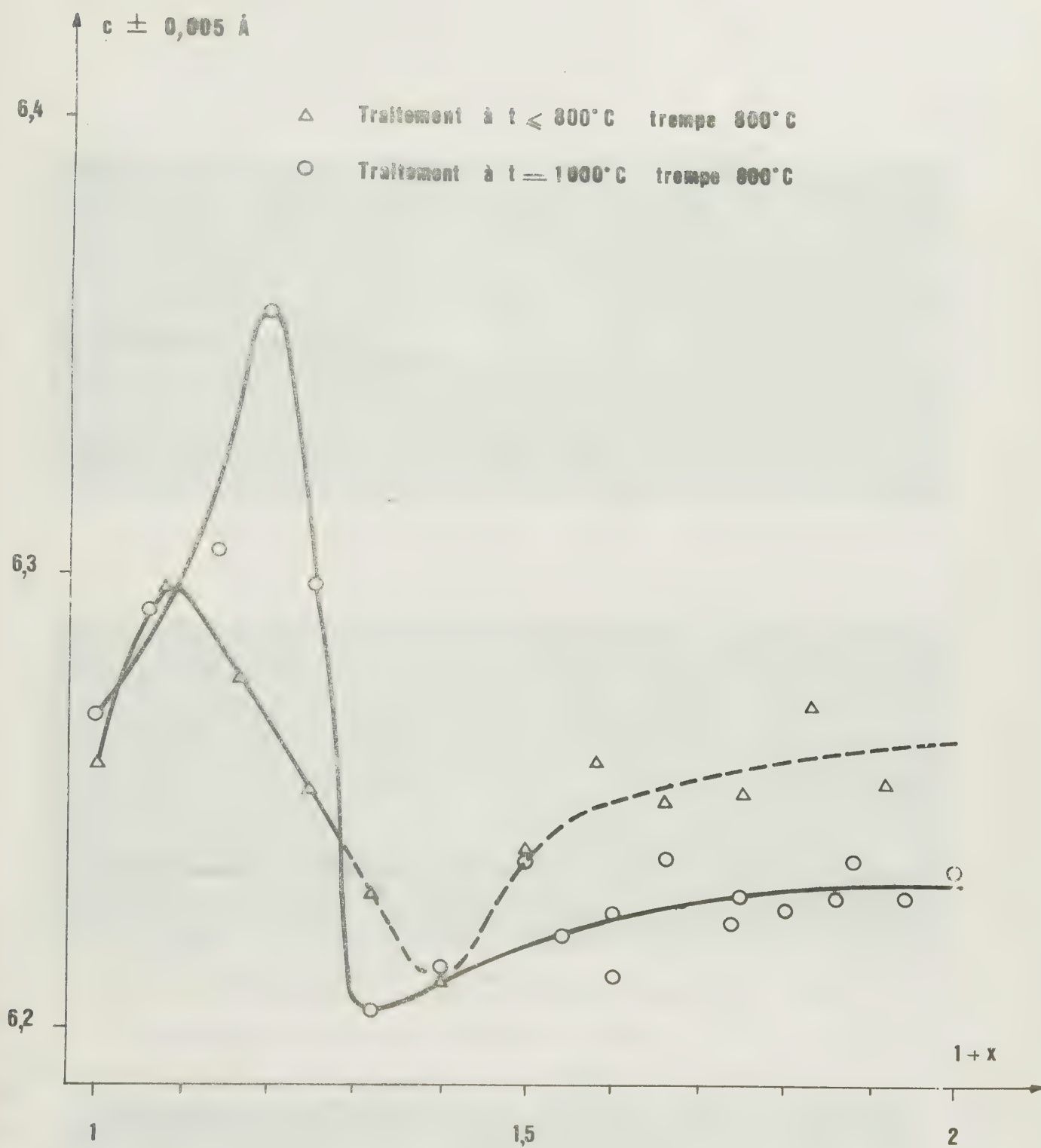


Figure 9

Paramètre de maille c des composés $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$.
 Pour $(1+x)$ les valeurs a des composés traités à $t \leq 800^\circ\text{C}$,
 sont approximatives (courbe en pointillé).

II. ETUDE DES COMPOSES $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$

Nous avons préparé les composés $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$ correspondant à $x = 0,50$; $0,67$; $1,00$; $1,33$; $1,50$.

Après un premier traitement de 7 jours à 600°C , suivi de trempe à partir de cette température, ces produits sont maintenus 32 jours à 600°C , 1 jour à 1000°C , 2 jours à 800°C puis trempés à partir de 800°C .

Aux compositions $\text{TiSe}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$ et $\text{TiSe}_{0,67}\text{Te}_{1,33}$ on recueille et on pèse un faible excès de tellure, condensé en petites billes, et qui représente respectivement 3,0 et 1,6 % du tellure introduit au départ. Un examen à la loupe (grossissement 100) ne permet pas, semble-t-il, de déceler un excès de tellure sur les autres produits. Par contre les diagrammes de Guinier (fig. 11 b et c) révèlent, aux compositions de départ $\text{TiSe}_{1,33}\text{Te}_{0,67}$ et $\text{TiSe}_{1,50}\text{Te}_{0,50}$, la présence de tellure non combiné. Les raies du tellure restent très faibles, et sont absentes des diagrammes des 3 autres composés.

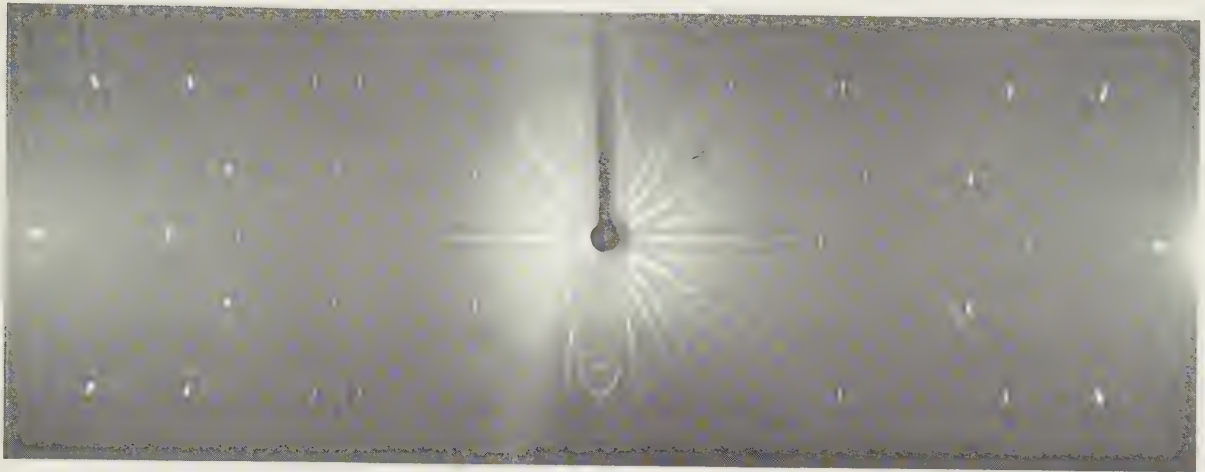
Pour les produits ternaires formés, l'indexation des raies est réalisée à l'aide d'une maille hexagonale B8 (a' ; c'). Le tableau X contient à titre d'exemple, l'indexation de $\text{TiSe}_{0,67}\text{Te}_{1,33}$. Comme pour les composés $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$, nous observons, aux petits angles, un certain nombre de raies parasites faibles dues à la radiation $\lambda/2$.

Ces raies correspondent aux raies B8 les plus intenses : 10.1 ; 10.2 ; 11.0 ; 10.3 ; 20.1. On remarque, pour ce composé, la superposition de certaines raies, en particulier celles d'indices h0.0 et 00.(2h). Cette coïncidence provient d'un rapport c/a très voisin de $\sqrt{3}$.

Les paramètres, déterminés à partir des diagrammes de Guinier, sont rassemblés dans le tableau IX. Les courbes

Fig. 10 – Diagrammes d'oscillation d'un monocristal prélevé sur un échantillon $\text{Ti}_{1,32}\text{SeTe}$ – (Préparation et trempe à 1000°C) Maille hexagonale – Axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ – Oscillation $\pm 40^\circ$ – $\lambda = \text{CuK}\alpha$ – 40 kV.

a) $\vec{c}$



b) $\vec{a}$

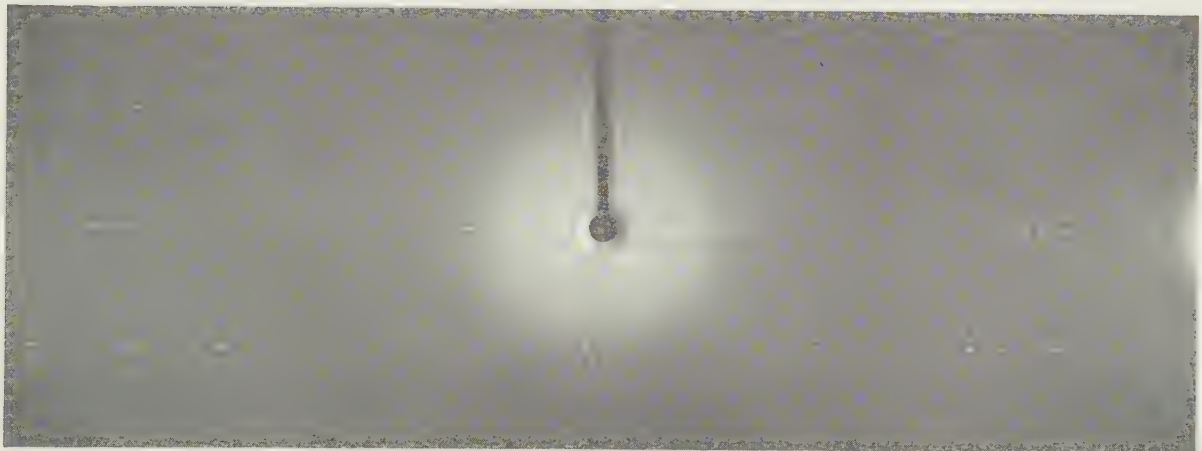
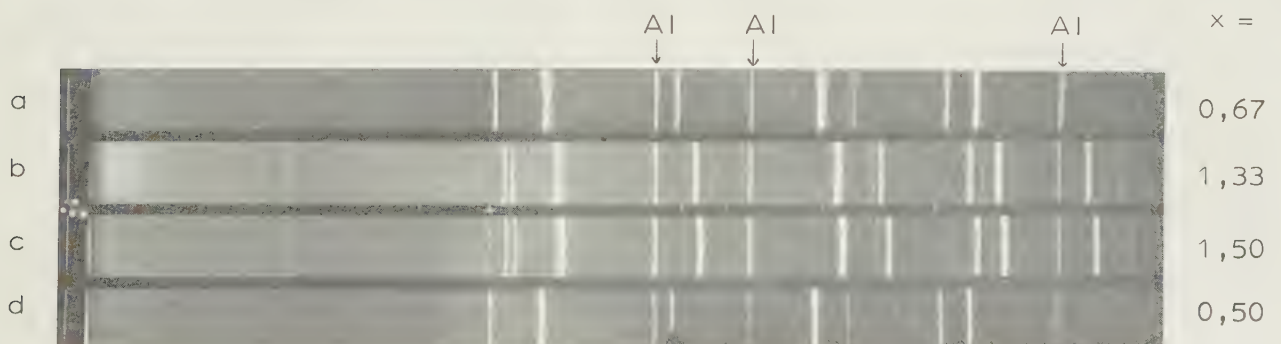


Fig. 11 – Diagrammes de Guinier des composés $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$ – (800°C)
 $\lambda = \text{CuK}\alpha$ – 40 kV – étalon interne Al



de la figure 12 représentent les variations de ces paramètres, en fonction de la composition. Nous avons tenu compte, dans la représentation des rectangles d'erreur, des pertes en tellure enregistrées. Pour $x = 1,5$ et $x = 1,35$, n'ayant pu procéder à une pesée de ce tellure non combiné, nous avons déterminé la largeur du rectangle en considérant une masse de tellure égale à la masse la plus faible (0,03 g) mesurée par pesée. Une perte de tellure entraîne à la fois une variation de la teneur globale en titane, et une variation du rapport atomique Se/Te. Sur cette même figure 12, les valeurs des paramètres de TiSe_2 sont celles fournies par BRUNIE (3) pour un composé $\text{Ti}_{0,51}\text{Se}$. Pour TiTe_2 , les valeurs indiquées proviennent d'un diagramme de poudre sur des cristaux de TiTe_2 broyés (Chap. II).

La variation des paramètres a et c est continue en fonction du taux de substitution du sélénium au tellure (fig. 12). De plus l'intensité de la raie 00.1 est très faible pour les composés TiSeTe , $\text{TiSe}_{0,67}\text{Te}_{1,33}$, $\text{TiSe}_{0,50}\text{Te}_{1,50}$ et, comme nous l'avons déjà vu pour TiTe_2 la structure de ces composés est vraisemblablement différente de celle de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Quelques cristaux ont été isolés du produit $\text{TiSe}_{0,5}\text{Te}_{1,5}$. Ils sont petits, (0,1 mm), et très maclés. Nous avons pu réaliser un diagramme d'oscillation le long d'un axe $\vec{a}$. On trouve ainsi : $a = 3,67 \pm 0,05$ Å. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus à partir des diagrammes de poudre : $a = 3,711 \pm 0,004$ Å, pour une maille B8.

III. RESUME ET DISCUSSION

Après traitement à $t \leq 800^\circ\text{C}$ et trempe à partir de 800°C , les composés $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$ de teneur en titane

TABLEAU IX

Paramètres des composés $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$ obtenus après trempe à partir de 800°C .

(diagrammes de Guinier - $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - Etalon interne Al).

	TiTe_2			TiSeTe			TiTe_2
x =	2	1,5	1,33	1	0,67	0,5	0
a $\pm$ 0.004 Å	3.52	3.589	3.611	3.635	3.690	3.711	3.777
c $\pm$ 0.005 Å	5.99	6.081	6.157	6.257	6.391	6.428	6.496

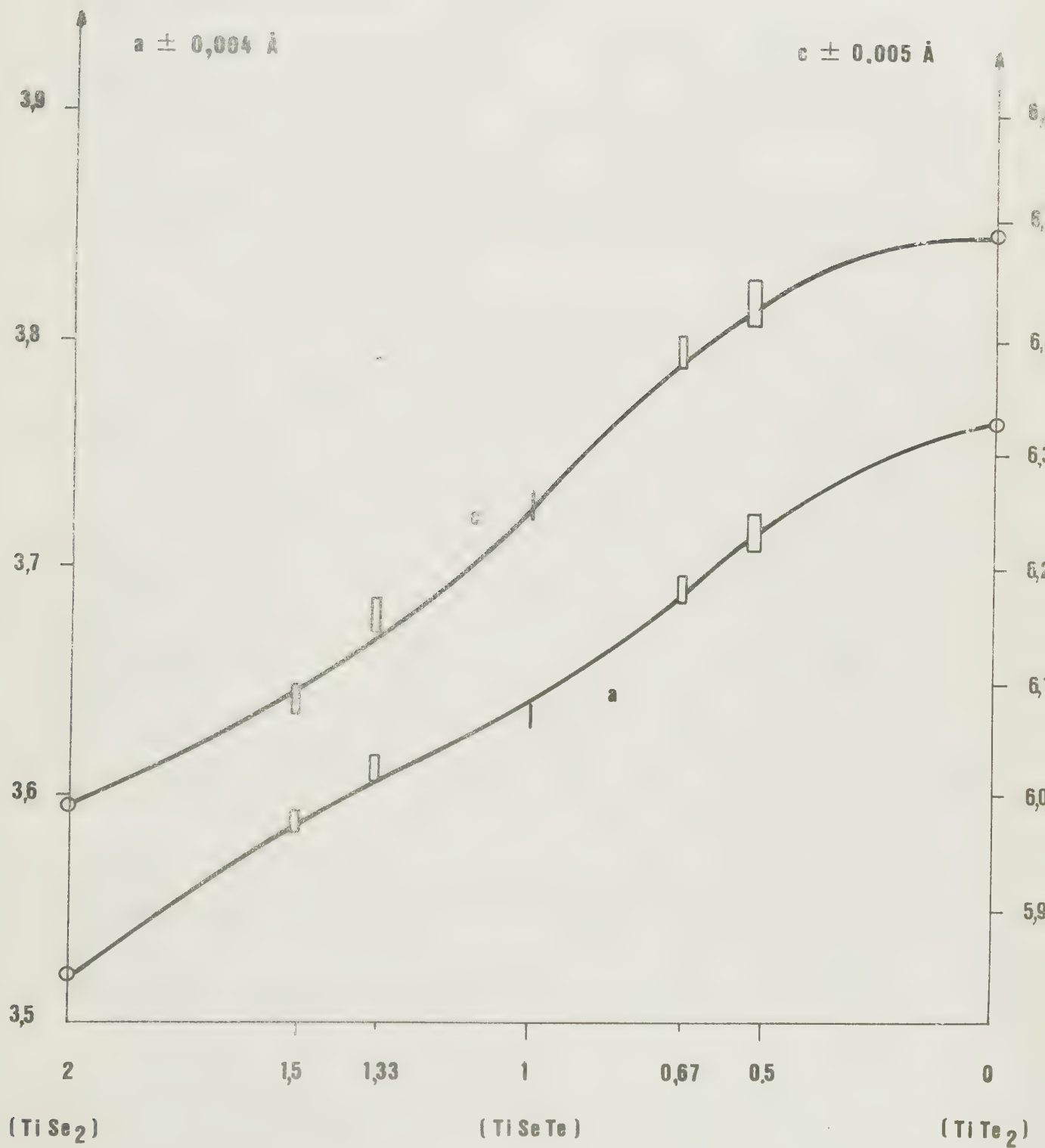


Figure 12

Paramètres de la maille hexagonale des composés $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$ trempés à partir de 800°C .

telle que $1+x < 1,32$ présentent une structure lacunaire hexagonale dérivée du type B8. Lorsque $1+x \geq 1,32$ les produits sont mal cristallisés, même après traitement prolongé à 800°C et trempe à partir de cette température.

Lorsque la préparation consiste en un traitement de 2 jours à 1100°C , puis 1 jour à 800°C , suivi de trempe à partir de 800°C , on observe des composés ternaires hexagonaux quelle que soit la valeur de $1+x$ avec :

$$1 \leq 1+x \leq 2.$$

Par contre nous avons pu montrer, pour $\text{Ti}_{1,50}\text{SeTe}$, qu'à température inférieure à 800°C , soit 600°C , et lorsque $1+x > 1,32$, se forment des mélanges de deux composés monocliniques stables à basse température, dont les paramètres de maille sont voisins respectivement de ceux de Ti_3Te_4 et de Ti_3Se_4 monocliniques. On peut remarquer que la composition $\text{Ti}_{1,32}\text{SeTe}$, est très voisine de la composition M_2X_3 qui correspond, dans le système binaire TiTe , à la limite inférieure, à 600°C , du domaine homogène de la phase monoclinique Ti_3Te_4 . Le comportement des sélénio-tellurures $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$, en fonction de la teneur en titane et de la température, est donc assez comparable à celui des tellurures étudiés au chapitre II en ce qui concerne l'apparition d'une maille hexagonale B8, ou d'une maille monoclinique.

Nous avons également obtenu, à 800°C , des composés $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$ dont les structures paraissent analogues à celles de TiTe_2 et TiSe_2 . Ces composés existent pour toutes les valeurs du rapport atomique Se/Te , et leurs paramètres de maille varient de façon continue et quasi linéaire entre TiTe_2 et TiSe_2 (fig. 12).

L'existence des composés $\text{TiS}_x\text{Se}_{2-x}$, pour toutes les valeurs du rapport S/Se , a été également observée par JACQUIN et HUBER (17).

Tous les composés étudiés, qu'ils soient du type $Ti_{1+x}SeTe$ ou $TiSe_xTe_{2-x}$, ont une structure qui conserve la charpente d'anions du type B8 (empilement hexagonal compact). Les atomes de titane y occupent les sites octaédriques. Cependant à basse température, lorsque $1+x \rightarrow 1,32$ et que s'établit la structure lacunaire ordonnée de type $M_3\Box X_4$, les composés ternaires deviennent instables, et les deux composés monocliniques obtenus sous forme de mélange pour la composition de départ $Ti_{1,50}SeTe$, sont probablement très proches des composés binaires correspondants $Ti_{1,50}Se_2$ et $Ti_{1,50}Te_2$.

L'observation générale des raies 00.1 de la pseudomaille B8, montre qu'est également conservée l'alternance de plans pleins et de plans lacunaires en titane. Mais, comme le suggère la faible intensité observée pour la raie 00.1 des composés $TiTe_2$, $TiSeTe$, $TiSe_{0,5}Te_{1,5}$, $TiSe_{0,67}Te_{1,33}$, l'alternance n'est sans doute pas aussi rigoureuse, dans ces cas, qu'elle l'est dans la structure de type $Cd(OH)_2$, (C6). Cette observation a déjà été faite à propos de $TiSe_2$ par BRUNIE (3).

Les seuls exemples de surstructures observés correspondent aux structures lacunaires ordonnées $M_3\Box X_4$ des phases monocliniques présentes dans le produit " $Ti_{1,50}SeTe$ ". Ces phases semblent devoir apparaître à basse température pour les compositions comprises entre $Ti_{1,32}SeTe$ et $Ti_{2,00}SeTe$.

Dans la structure des composés ternaires obtenus, se pose le problème de l'ordre relatif des anions des deux espèces. La variation presque linéaire des paramètres de maille des composés $TiSe_xTe_{2-x}$, lorsque le taux de substitution du sélénium au tellure passe de 0 à 100 %, suggère l'absence d'un ordre relatif des deux sortes d'anions dans ces composés.

Chapitre IV

ETUDE DES COMPOSES $Ti_3Se_xTe_{4-x}$

Les composés binaires Ti_3Te_4 et Ti_3Se_4 (14) présentent la structure ordonnée de type $M_3\Box X_4$ (maille monoclinique I : $a \simeq a'\sqrt{3}$, $b \simeq a'$, $c \simeq 2c'$). On pouvait donc s'attendre à l'existence des composés ternaires pour le même rapport atomique $Ti/X = 3/4$.

Une étude analogue avait déjà été conduite dans notre laboratoire sur les composés $Cr_3Se_xTe_{4-x}$ par BABOT (6), BABOT, CHEVRETON et BRUNIE (21) ; ces composés, non seulement possèdent la même structure lacunaire ordonnée $M_3\Box X_4$ que les binaires correspondants Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 , mais en plus présentent, pour les deux sortes d'anions, un arrangement ordonné qui détermine une maille agrandie : $a \simeq a'\sqrt{3} \times 2$; $b \simeq a' \times 2$; $c \simeq 2c'$ (24).

I. PRODUITS PREPARES

Nos premiers essais de préparation ont porté sur $Ti_3Se_2Te_2$ qui représente la composition M_3X_4 dans la série des composés $Ti_{1+x}SeTe$ étudiés au chapitre III.

Nous avons étendu ensuite cette étude aux composés ternaires $Ti_3Se_xTe_{4-x}$, x prenant différentes valeurs comprises entre 0 et 4. De nombreux composés ternaires nouveaux ont été ainsi obtenus, dont les structures,

là encore, dépendent étroitement de l'histoire thermique.

Nous avons préparé les composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ pour les valeurs : $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4$.

Différents traitements thermiques ont été utilisés :

- dans une première série, les produits sont traités pendant 31 jours à $600^{\circ}C$ et trempés à partir de $600^{\circ}C$.
- dans une deuxième série, les produits subissent d'abord un premier traitement de 11 jours à $600^{\circ}C$, 1 jour à $1000^{\circ}C$, 2 jours à $800^{\circ}C$ puis sont trempés à partir de $800^{\circ}C$.

Après broyage, on effectue un second traitement de 4 jours à $800^{\circ}C$ terminé par une trempe à partir de cette température.

- la troisième série est constituée par une fraction de chaque produit de la deuxième série que l'on chauffe à nouveau pendant 18 h à $1000^{\circ}C$ et que l'on trempe à partir de $1000^{\circ}C$.

D'après nos observations antérieures sur les produits Ti_uTe et $Ti_{1+x}SeTe$, il semble bien que la durée du dernier palier soit suffisante pour conduire à un état d'équilibre à la température de trempe fixée, sauf dans la troisième série où le traitement à $1000^{\circ}C$ a dû être limité à 18 h, afin d'éviter une attaque trop importante de la silice.

II. ETUDE DES POUDRES

1) Produits traités à $600^{\circ}C$ (première série)

Les diagrammes de Guinier des produits $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ obtenus à $600^{\circ}C$ sont rassemblés sur la figure 13. Tous les diagrammes, à l'exception de c et d, manifestent un bon état de cristallisation. Les diagrammes c et d ($x = 1$ et $x = 1,5$),

Fig. 13 - Diagrammes de Guinier des composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$
 obtenus à 600°C - $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV -
 Etalon interne Al -

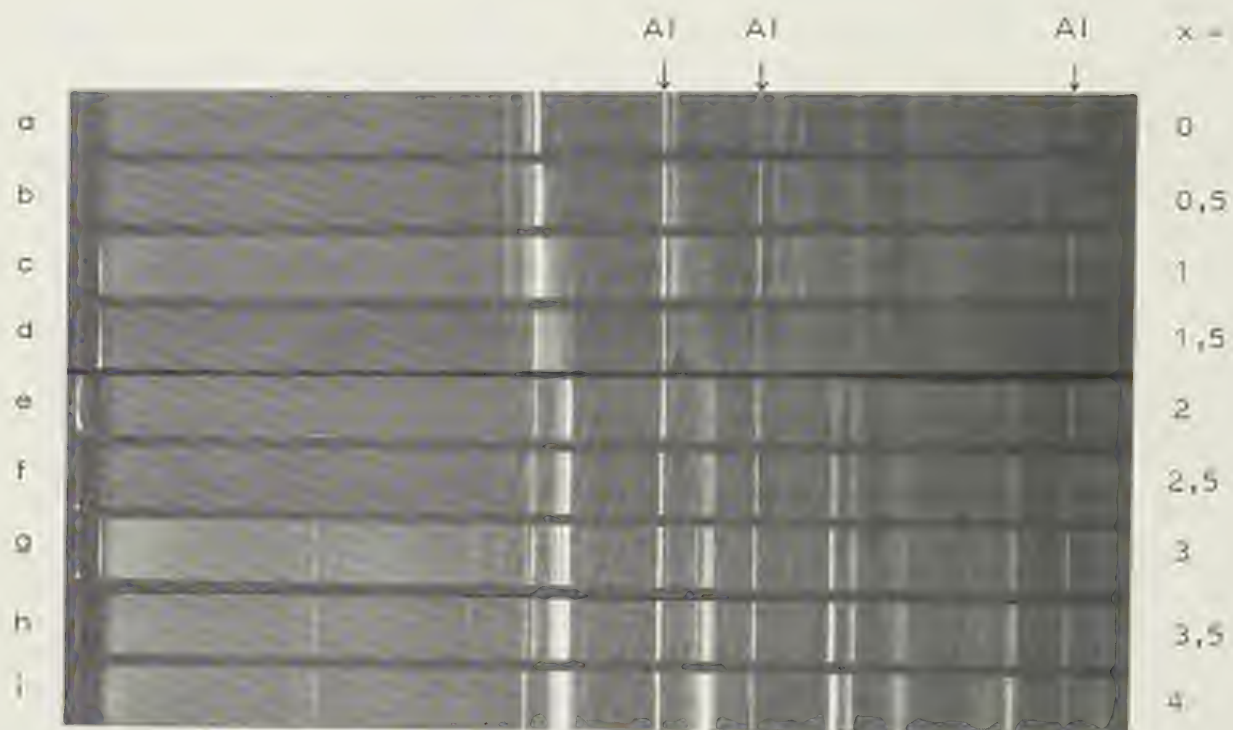


Fig. 14 - Diagrammes de Guinier des composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$
 obtenus à 800°C - $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV -



présentent des raies intenses qui s'élargissent en zones diffuses. Pour les autres valeurs de x allant de $x = 0,5$ à $x = 3,5$ (diagrammes b à h), on observe simultanément des raies de a et de i ($x = 0$ et $x = 4$) avec une intensité relative variant en fonction de x ; il semble donc que l'on ait affaire à des mélanges de deux phases correspondant, en première approximation à Ti_3Te_4 et Ti_3Se_4 .

Les diagrammes de Ti_3Te_4 (13a) et de Ti_3Se_4 (13i), peuvent être indexés à l'aide de mailles monocliniques dont les paramètres, ($a \simeq a\sqrt{3}$; $b \simeq a'$; $c \simeq 2c'$), sont en bon accord avec les valeurs déjà publiées (2).

Sur chacun des autres diagrammes, sauf 13c et 13d, on met en évidence un mélange de deux phases, dont les mailles monocliniques, qui permettent de déterminer les indices de toutes les raies, sont effectivement très voisines de celle de Ti_3Te_4 et Ti_3Se_4 .

Nous avons déjà présenté (Chap. III ; tableau VIII), l'indexation du diagramme d'un produit correspondant à la composition de départ " $Ti_3Se_2Te_2$ " (fig. 13).

Le tableau XII indique encore à titre d'exemple, l'indexation du diagramme 13b (composition de départ " $Ti_3Se_{0,5}Te_{3,5}$ "). Pour $x = 1$ et $x = 1,5$, l'indexation des raies les plus nettes peut être également réalisée à l'aide d'une maille monoclinique voisine de celle de Ti_3Te_4 . Mais on voit que ces produits présentent une fraction inhomogène, en plus du mélange de deux phases observé aux compositions de départ voisines : $x = 0,5$ et $x = 2$ (fig. 13 b et 13 e).

Le tableau XI regroupe les valeurs des paramètres de mailles monocliniques calculées d'après les formes quadratiques :

$$10^5 \sin^2 \theta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dh\lambda$$

Comme nous l'avons dit pour Ti_3Se_4 et Ti_3Te_4 , ces valeurs sont en bon accord avec celles fournies par CHEVRETON (2). Pour les autres produits ($x = 0,5$ à $x = 3,5$), nous donnons, calculées à partir des raies nettes les plus intenses, les valeurs des paramètres de la phase principale du mélange. La variation de ces paramètres est faible, mais non négligeable, entre Ti_3Te_4 et " $Ti_3Se_{1,5}Te_{2,5}$ " d'une part, et entre Ti_3Se_4 et " $Ti_3Se_2Te_2$ " d'autre part. (fig. 17 ; 18 ; 19).

Ainsi, nous obtenons vraisemblablement, avec les compositions de départ correspondant à $0,5 \leq x \leq 3,5$, des mélanges de deux phases ternaires de compositions très voisines de Ti_3Te_4 et de Ti_3Se_4 . Les composés ternaires n'ont donc pas pu être obtenus à $600^\circ C$ avec les compositions de départ choisies : $0,5 \leq x \leq 3,5$.

2) Produits traités à $800^\circ C$ (deuxième série)

Lorsque x est compris entre 0,5 et 1,5, les diagrammes (fig. 14 b, c, d) sont facilement indexés à l'aide d'une maille hexagonale de type B8 ($a = a'$; $c = c'$).

Pour les valeurs plus grandes de x , les raies intenses de la maille B8 se résolvent progressivement en raies plus nombreuses qui traduisent vraisemblablement une symétrie monoclinique. L'indexation est rendue difficile par l'existence de raies larges, ou très diffuses, provenant d'une certaine hétérogénéité. Néanmoins, la juxtaposition, des diagrammes montre bien que les dimensions du réseau diminuent régulièrement, en même temps que la teneur x en sélénium augmente. C'est là une différence essentielle avec la série précédente.

Nous avons ainsi calculé, (tableau XI), des paramètres de maille pour tous produits de cette deuxième série. Pour faciliter la comparaison, nous avons ramené toutes ces valeurs à une maille monoclinique ou orthohexagonale pour

TABLEAU XI

Paramètres des composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ obtenus à 600, 800 et 1000°C.
 Les astérisques désignent les valeurs approximatives ou se rapportant à la phase principale des mélanges obtenus à 600°C
 ($x = 0,5 \text{ à } 3,5$).

x =	Temp. °C maxi. de trait. et trempe	a ^o Å ±0,007	b ^o Å ±0,004	c ^o Å ±0,01	β ±3'	V ° ³ ±1,2Å ³	Maille
0	600	6,905	3,835	12,65	90°33'	335,0	mono.
	1000	6,899	3,835	12,66	90°34'	334,9	mcno.
	1000	(6,792)	3,859	(12,68	?	(332,4)	mono.
	1000 t _{pe} : 800	(6,709)	3,874	(12,71)	"	(330,3)	hex.
0,5	600	6,937 *	3,825 *	12,67 *	90°41' *	336,2 *	mono.
	800	(6,637)	3,832	(12,57)	90°	(319,7)	hex.
	1000	(6,644)	3,836	(12,65)	"	(322,4)	hex.
1	600	6,945 *	3,827 *	12,66 *	90°39' *	336,5 *	(mono. biphasé)
	800	(6,628)	3,827	(12,54)	90°	(318,1)	hex.
	1000	(6,587)	3,803	(12,58)	"	(315,1)	hex.
1,5	600	6,881 *	3,845 *	12,71 *	?	336,3 *	(mono. biphasé)
	800	(6,588)	3,804	(12,50)	?	(313,3)	mono.
	1000	(6,561)	3,788	(12,48)	90°	(310,2)	hex.
2	600	6,398 *	3,562 *	12,05 *	90°51' *	274,6 *	mono.
	800	(6,554) *	3,784 *	(12,48) *	?	(309,5) *	mono.
	1000	(6,462)	3,731	(12,38)	"	(298,5)	hex.
2,5	600	6,400 *	3,561 *	12,05 *	90°47' *	274,6 *	mono.
	800	(6,517) *	3,763 *	(12,44) *	?	(305,1) *	mono.
	1000	(6,434)	3,715	(12,34)	90°	(295,0)	hex.
3	600	6,402 *	3,558 *	12,03 *	90°50' *	274,0 *	mono.
	800	(6,530) *	3,770 *	(12,44) *	?	(306,2) *	mono.
	1000	(6,386)	3,687	(12,24)	?	(288,2)	hex.
3,5	600	6,400 *	3,560 *	12,03 *	90°49' *	274,1 *	mcno.
	800	(6,412) *	3,702 *	(12,27) *	?	(291,3) *	mcno.
	1000	(6,311)	3,644	(12,13)	90°	(279,0)	hex.
4	600	6,361	3,571	12,03	90°44'	273,3	mono.
	800	6,340	3,571	12,00	90°31'	271,7	mono.
	1000	(6,252)	3,61	(12,02)	90°	(271,3)	hex.

$x = 0,5 ; 1 ; 1,5$. Il est bien entendu, qu'aux compositions correspondant à $x \geq 2$, ces valeurs ne représentent qu'une première approximation en raison de l'hétérogénéité manifestée sur les raies diffuses.

Ainsi pour Ti_3Se_4 (fig. 14 i), on identifie facilement une maille monoclinique de paramètres voisins de ceux observés à $600^\circ C$ pour la même composition, mais on trouve en plus des raies fortes : aux raies 310 et 020 observées à $600^\circ C$, se substituent à $800^\circ C$ trois raies fortes ; deux d'entre elles sont les raies 310 et 020 d'une maille monoclinique tandis que la troisième doit être la raie 11.0 (B8) d'un composé hexagonal. Ce composé hexagonal apparaîtra nettement à $1000^\circ C$; ses autres raies intenses (10.1 ; 10.2) doivent être superposées ici à des raies intenses de Ti_3Se_4 monoclinique.

3) Produits traités à $1000^\circ C$ (troisième série)

La figure 15 rassemble, classés par valeurs croissantes de x , les diagrammes obtenus pour une tension du tube de 40 kV. Pour certains produits, (fig. 16) on a effectué également des diagrammes à basse tension (14 kV) pour éliminer l'harmonique $\lambda/2$. On lève ainsi toute ambiguïté quant à la signification des raies faibles aux petits θ . Les zones diffuses observées dans la série précédente ont disparu, sauf pour $x = 0$ et $x = 2,5$. Les raies caractéristiques des composés monocliniques dans la première série, telles que $20\bar{2}$, 202 , $11\bar{2}$, 112 , sont confondues en une seule raie, parfois assez large, comme on le voit sur la figure. (Les imperfections de la reproduction photographique, qui diminue la résolution, exagèrent d'ailleurs cette apparence). Parmi les raies très faibles, on identifie les raies principales de l'oxyde Ti_2O_3 (25) qui existe à l'état de traces. Nous avons déjà rencontré cette impureté aux fortes teneurs en titane dans les produits $Ti_{1+x}SeTe$ préparés à $1000^\circ C$.

Fig. 15 - Diagrammes de Guinier des composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$
 obtenus à 1000°C - $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV -
 Etalon interne Al -

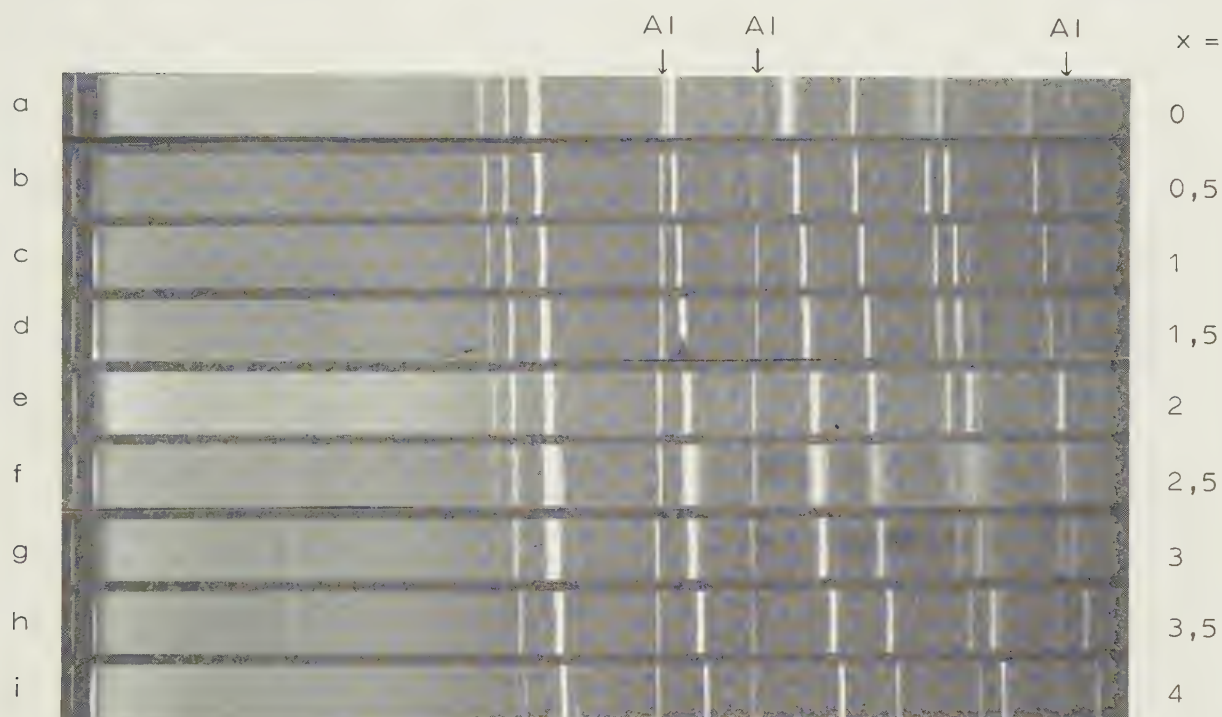
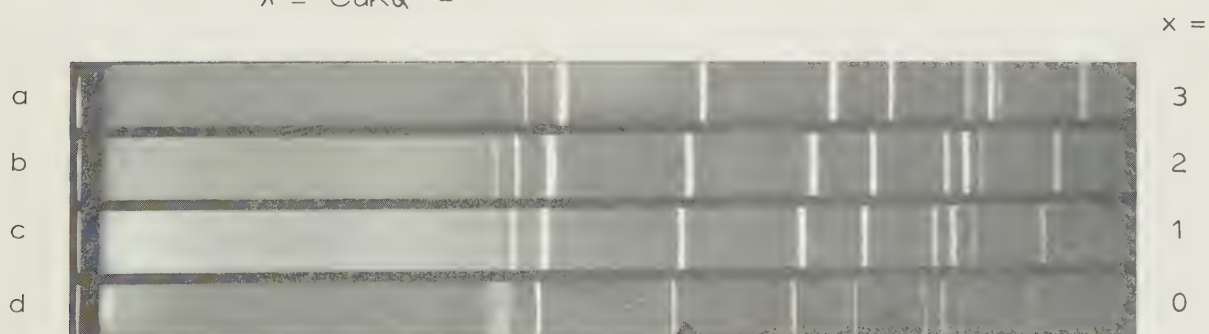


Fig. 16 - Diagrammes de Guinier à basse tension (14 kV)
 de composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ obtenus à 1000°C .
 $\lambda = \text{CuK}\alpha$ -



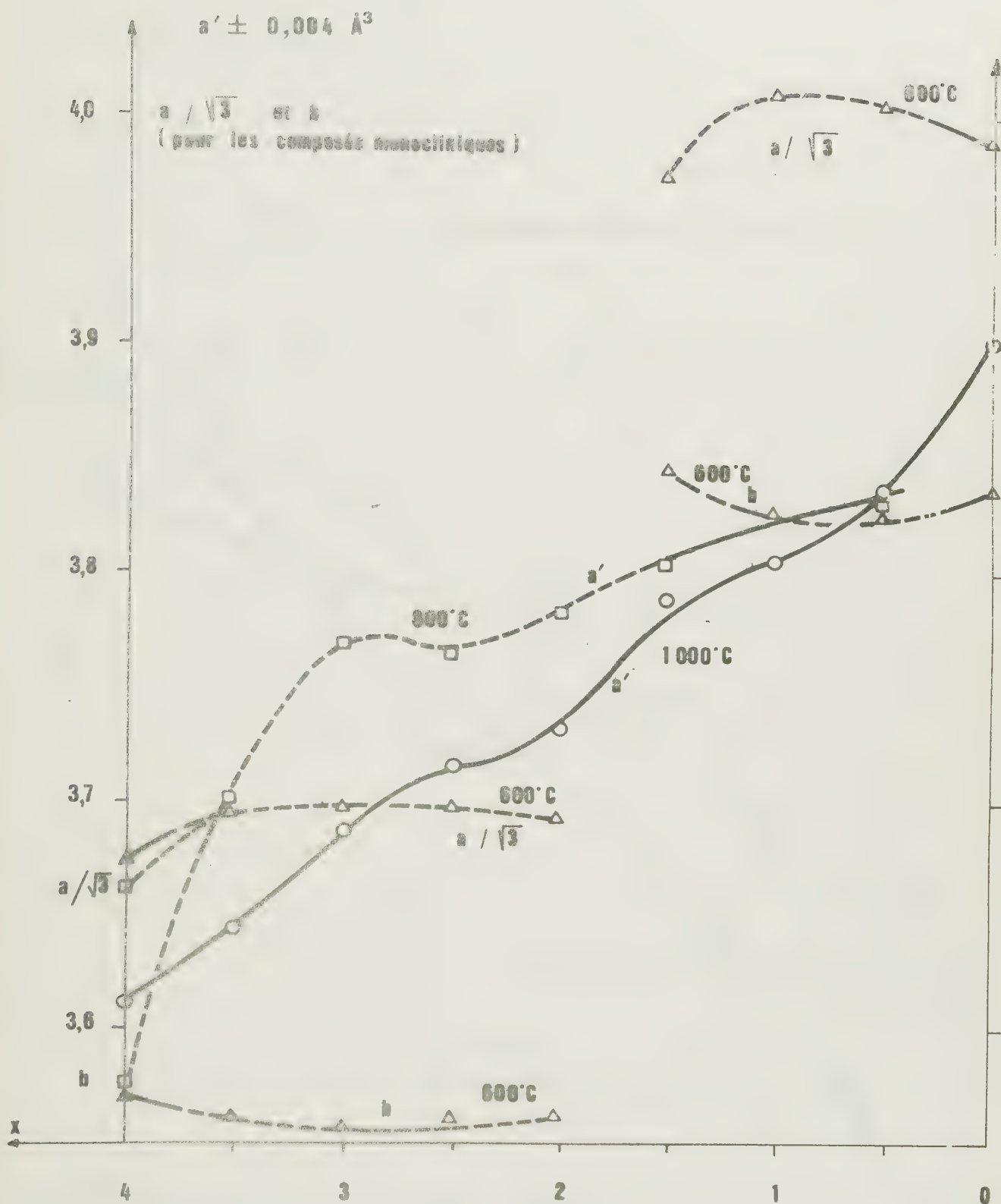


Figure 17

Paramètres de maille a' (ou $a/\sqrt{3}$ et b) = $f(x)$ des produits $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$.

A 600°C , les valeurs données pour : $0,5 < x < 3,5$ sont valables pour l'une des phases présentes dans le mélange.

A 800°C , les valeurs sont approchées pour $x > 2$.

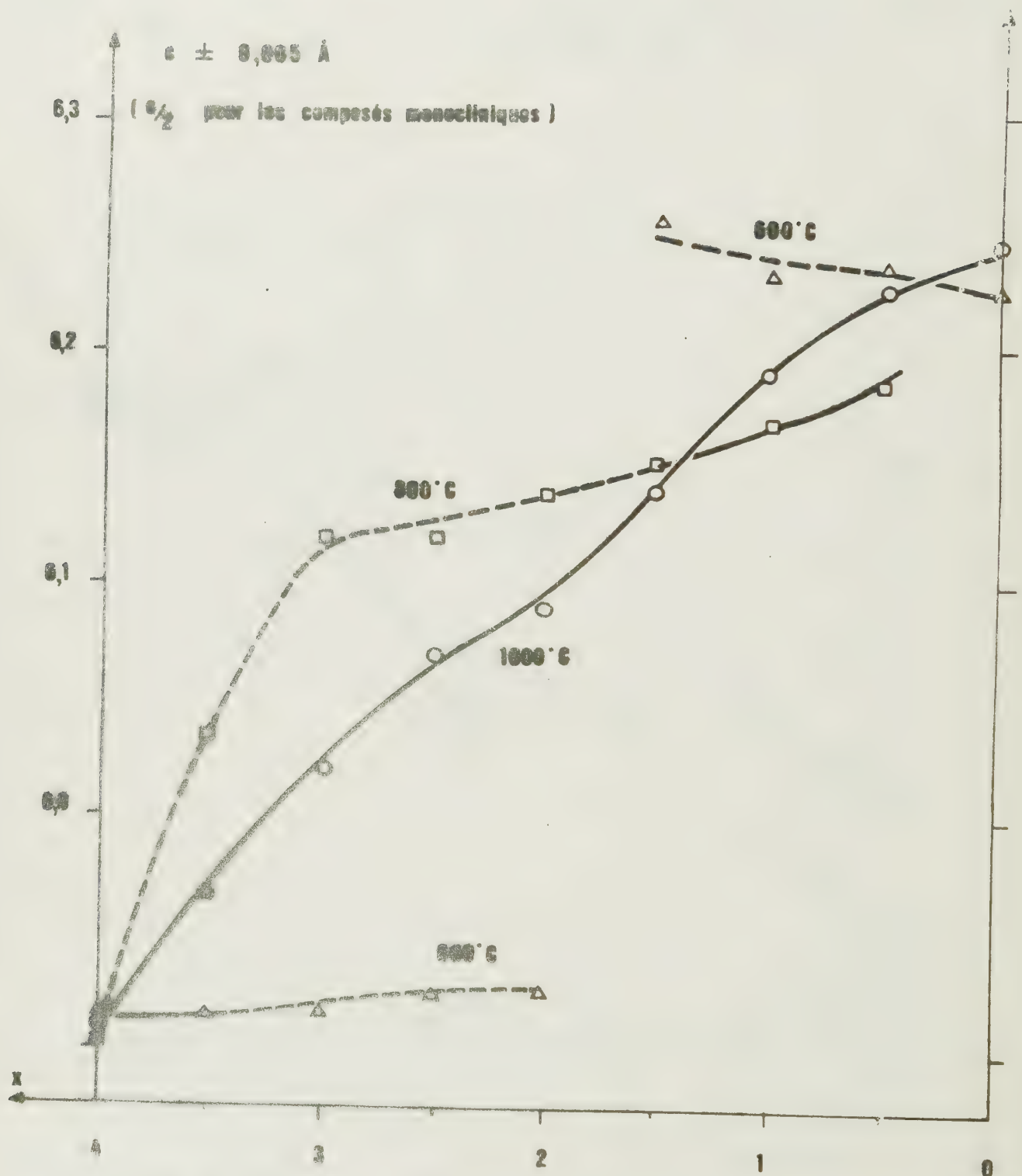


Figure 18

Paramètre de maille c' (ou $c/2$) = $f(x)$ des produits $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$. A 600°C, les valeurs données pour : $0,5 < x < 3,5$ sont valables pour l'une des phases présentes dans le mélange. A 800°C les valeurs sont approchées pour $x > 2$.

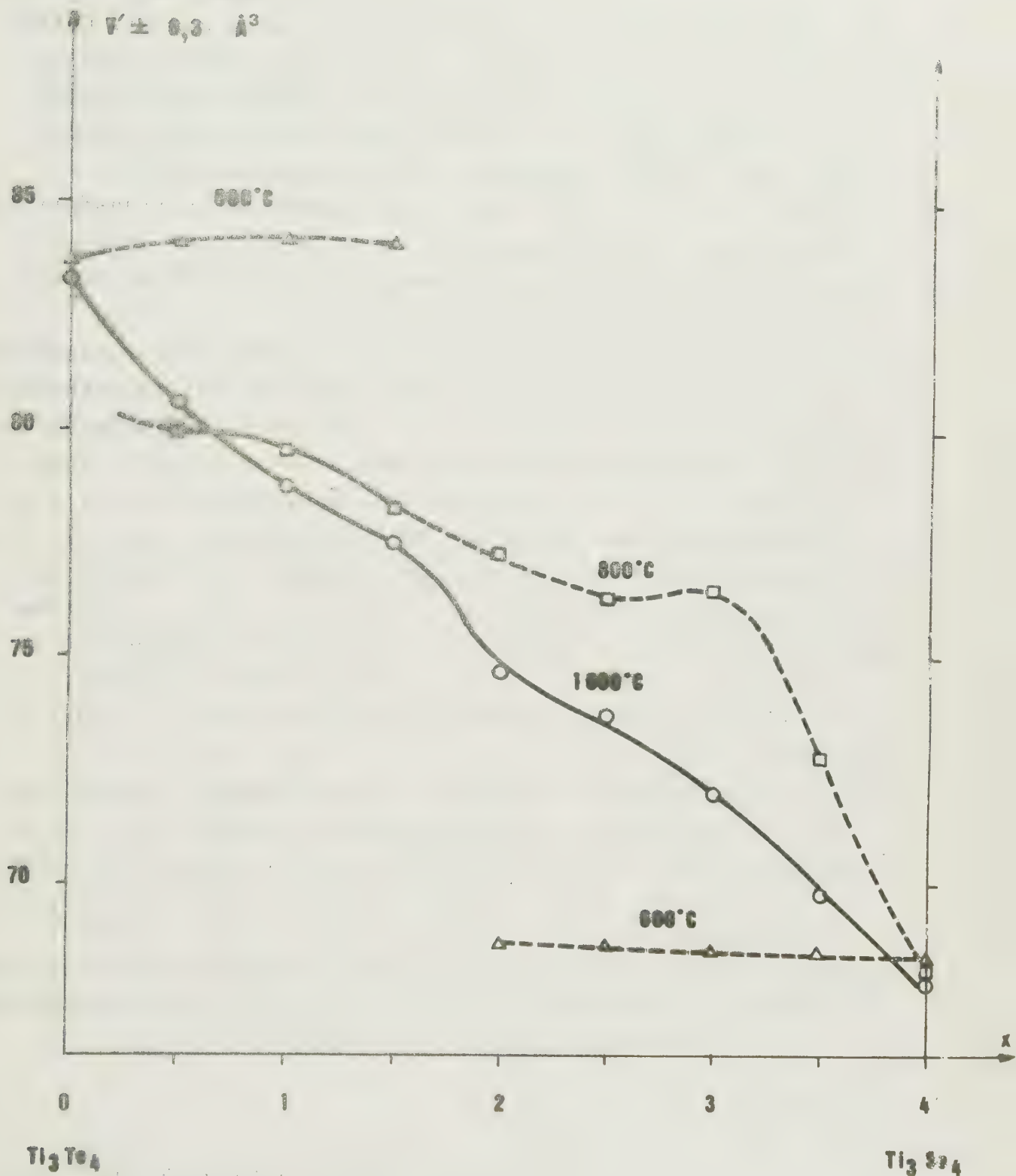


Figure 19

Volume de maille des composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ obtenus à 600, 800 et 1000°C. Ces valeurs sont rapportées à la maille B8 (a', c'). A 600°C, les valeurs données pour : $0,5 < x < 3,5$ sont valables pour l'une des phases présentes dans le mélange. A 800°C les valeurs sont approchées pour $x > 2$.

Les diagrammes des différents produits sont indexés à l'aide de mailles hexagonales : $a = a'$; $c = c'$. Cette indexation laisse subsister, pour Ti_3Te_4 , $Ti_3Se_{2,5}Te_{1,5}$ et Ti_3Se_4 , un petit nombre de raies faibles qui peuvent être attribuées à des traces d'une variété monoclinique de chacun de ces composés. Le traitement à $1000^\circ C$ a probablement été trop court pour permettre la transformation totale en variété hexagonale, et on peut ainsi supposer qu'il existe, à température comprise entre 600 et $1000^\circ C$, un composé monoclinique $Ti_3Se_{2,5}Te_{1,5}$.

Les valeurs des paramètres calculés sont rassemblées dans le tableau XI, et exprimées dans une maille orthohexagonale ($a \approx a\sqrt{3}$; $b \approx a'$; $c \approx 2c'$) quadruple de la maille élémentaire hexagonale B8 ($a = a'$; $c = c'$). Nous indiquons, à titre d'exemple (tableaux XIII et XIV), les indexations de $Ti_3Se_{0,5}Te_{3,5}$ et $Ti_3Se_{3,5}Te_{0,5}$ (fig. 15 b et h). Quelques raies faibles aux petits angles sont dues à la radiation $\lambda/2$. C'est le cas pour $Ti_3Se_{0,5}Te_{3,5}$, avec les raies $\lambda/2$ 10.1, 10.2, 11.0 et 10.3 qui correspondent aux raies λ les plus intenses du diagramme; de même, pour $Ti_3Se_{3,5}Te_{0,5}$, on observe les deux raies $\lambda/2$ 10.1 et 11.0.

Les figures 17, 18 et 19 représentent, en fonction de la composition, les variations des paramètres a , b , c , et du volume V des mailles des composés obtenus aux températures de 600 , 800 et $1000^\circ C$. Pour faciliter les comparaisons, nous avons représenté par $a/\sqrt{3}$, b et $c/2$ (maille pseudo-hexagonale), les paramètres des phases monocliniques obtenues pures à $600^\circ C$, (Ti_3Te_4 ; Ti_3Se_4), où prépondérantes dans les mélanges recueillis à $600^\circ C$.

4/ RESUME ET DISCUSSION

Dans les produits $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ obtenus à $600^\circ C$ on a mis en évidence deux phases monocliniques ternaires distinctes

qui sont obtenues pures au voisinage des compositions extrêmes correspondant à Ti_3Te_4 et Ti_3Se_4 . On obtient des mélanges de ces deux phases pour les compositions de départ allant de " $\text{Ti}_3\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{3,5}$ " à " $\text{Ti}_3\text{Se}_{3,5}\text{Te}_{0,5}$ ". Leurs paramètres de maille varient avec la valeur de x du mélange de départ, et ils sont très voisins de ceux de Ti_3Te_4 monoclinique pour la première phase, et de ceux de Ti_3Se_4 monoclinique pour la seconde.

Chez les composés obtenus à 800 comme à 1000°C, les paramètres de maille varient régulièrement en fonction de x. A 800°C, seule une partie du composé Ti_3Se_4 conserve la structure lacunaire ordonnée monoclinique. De $\text{Ti}_3\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{3,5}$ à $\text{Ti}_3\text{Se}_{1,5}\text{Te}_{2,5}$, on obtient les composés ternaires à maille hexagonale B8 ; de $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ à Ti_3Se_4 , les produits manifestent une certaine hétérogénéité et une tendance à la symétrie hexagonale.

Vers 1000°C, lorsque le rapport atomique Se/Te varie, on passe d'un composé Ti_3Te_4 hexagonal à un composé Ti_3Se_4 hexagonal, par une série de composés ternaires hexagonaux $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ dont les paramètres de maille varient de façon continue.

Comme la symétrie monoclinique est liée à l'existence d'une structure lacunaire ordonnée du type $\text{M}_3\Box\text{X}_4$, il semble bien que l'élévation de la température conduise au désordre des lacunes en même temps qu'à une augmentation de la symétrie. Cependant, dans le cas des mailles hexagonales observées, la persistance de la raie 00.1, normalement interdite en structure B8, montre que la distribution des lacunes n'est pas quelconque sur les sites octaédriques : les plans "pleins" et les plans lacunaires en titane alternent régulièrement le long de l'axe $\vec{c}$.

III. ETUDE DE MONOCRISTAUX

1) Identification des cristaux.

A partir de produits préparés à 1000°C et trempés à partir de cette température ($\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$) ou de produits traités 1 jour à 1000°C, 2 jours à 800°C et trempés à partir de 800°C ($\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ et Ti_3SeTe_3), il nous a été possible d'isoler des monocristaux utilisables pour la diffraction. Nous avons vérifié la composition approchée de ces cristaux par comparaison de leurs paramètres de maille, déterminés à partir des diagrammes d'oscillation, avec les paramètres des poudres recueillies dans les mêmes préparations (tableau XV). Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes hexagonales gris-noir, de quelques dixièmes de mm dans leurs plus grandes dimensions. Ils apparaissent souvent maclés selon les faces hexagonales.

2) Méthode d'étude

Nous avons utilisé la radiation $\text{CuK}\alpha$. En raison de l'importance du rayonnement de fluorescence, des diagrammes d'oscillation de faible amplitude (5°), et d'assez courte durée de pose (16 h), sont particulièrement intéressants. Compte tenu de la faible épaisseur selon l'axe $\vec{c}$ des cristaux utilisés, ($< 0,05$ mm), toutes les oscillations ont été réalisées autour de l'axe $\vec{a}$.

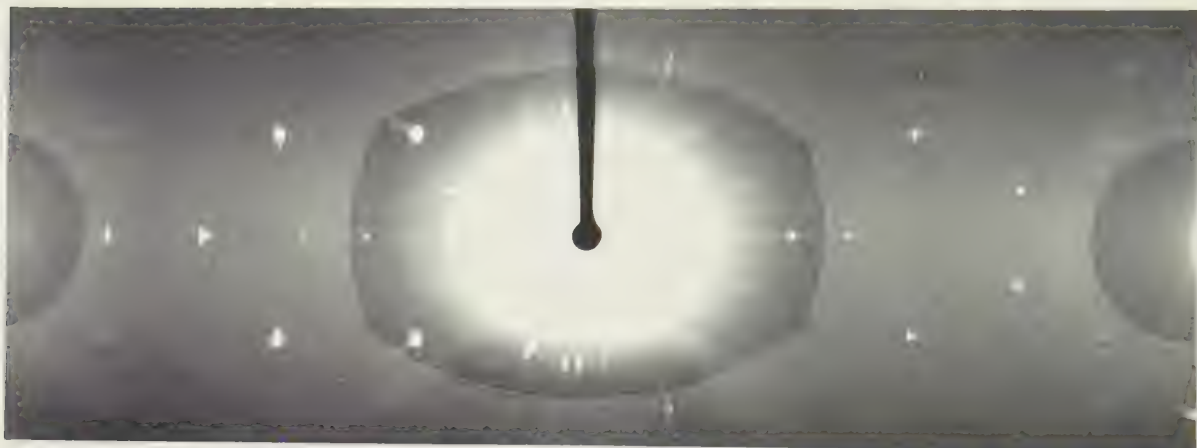
3) Résultats expérimentaux

A chacune des compositions $\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$, $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ et Ti_3SeTe_3 , les diagrammes d'oscillation, (fig. 20a, b, c), conduisent aux périodicités : $a = 2a'$, $c = 2c'$, d'une maille apparente hexagonale.

Fig. 20 - Diagrammes d'oscillation selon l'axe $\vec{a}$ de monocristaux des composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ - $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - Oscillation $\pm 2,5^\circ$.

a) $x = 3$

$\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$



b) $x = 2$

$\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$



c) $x = 1$

Ti_3SeTe_3



Dans l'hypothèse d'une telle maille nous avons pu indiquer toutes les taches des diagrammes d'oscillation. Le tableau XVI indique, à titre d'exemple, les indices et les intensités des taches évaluées visuellement, observées pour un cristal de Ti_3Se_3Te avec une oscillation totale de 90° , dans les plans du réseau réciproque correspondant à $l = 10$ ($l = 2n$) et $l = 9$ ($l = 2n+1$). Ces indices, plus généralement, et pour les cristaux des 3 compositions étudiées, sont tels que :

pour $l = 2n$, h et k sont pairs
pour $l = 2n + 1$ on a h et k impairs, ou
 h pair et k impair, ou encore
 h impair et k pair

Pour $Ti_3Se_2Te_2$ et Ti_3SeTe_3 (fig. 20 b, c), les taches sont de deux sortes :

- les unes nettes, parfois très intenses, sont indexables en maille B8 ($a = a'$; $c = c'$) ;
- les autres correspondent aux valeurs impaires de l ; ce sont des taches souvent très faibles et toujours diffuses (fig. 20 b, c).

Pour Ti_3Se_3Te , toutes les taches observées, faibles ou intenses, sont nettes. Sur les diagrammes de ce composé, on remarque en outre de nombreux triplets (fig. 20 a).

4) Recherche d'un modèle structural.

Nous avons recherché un modèle structural, compatible avec les règles d'extinction observées et avec l'empilement hexagonal compact des anions. Les calculs des facteurs de structure effectués dans l'hypothèse d'une maille hexagonale de paramètres : $a = 2a'$, $c = 2c'$, ne nous ont permis en aucun

TABLEAU XV

Paramètres des cristaux des composés $\text{Ti}_3(\text{Se}, \text{Te})_4$.

Composition	Paramètres des cristaux rapportés à la pseudo- maille B8		Paramètres des poudres correspondantes	
	$a' \circ$ $\pm 0.04 \text{ \AA}$	$c' \circ$ $\pm 0.06 \text{ \AA}$	$a' \circ$ $\pm 0.004 \text{ \AA}$	$c' \circ$ $\pm 0.005 \text{ \AA}$
Ti_3Te_4			3,895	6,341
Ti_3SeTe_3	3,81	6,29	3,803	6,292
$\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$	3,77	6,22	3,731	6,188
$\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$	3,68	6,01	3,687	6,121
Ti_3Se_4			3,606	6,012

cas d'expliquer les règles d'extinction, dans les différents modèles que l'on peut concevoir avec un arrangement ordonné des lacunes, ou avec un arrangement ordonné des anions, ou encore, comme BABOT, CHEVRETON et BRUNIE (21) l'ont mis en évidence sur des composés ternaires $\text{Cr}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$, avec un ordre simultané des anions et des lacunes.

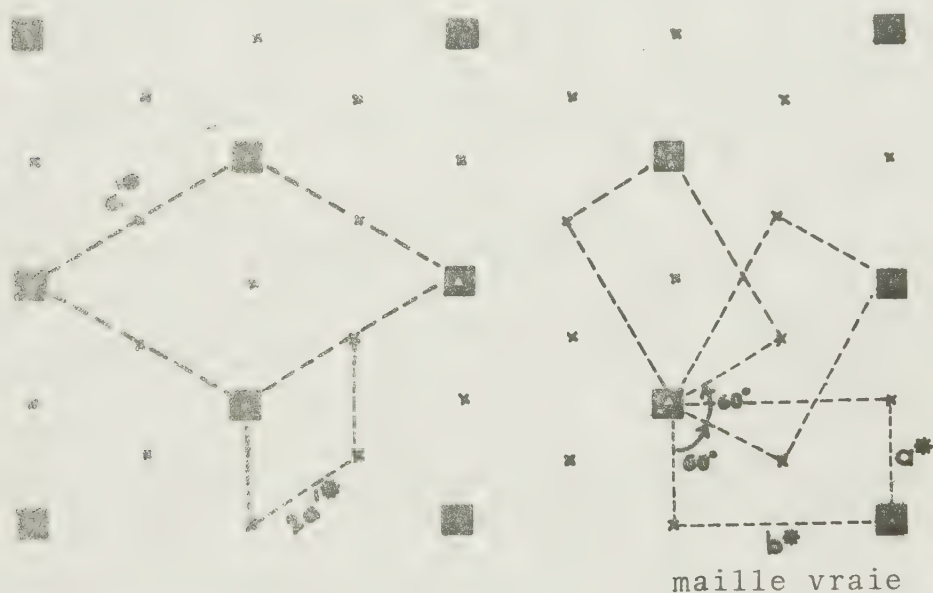
L'apparence d'une maille hexagonale $2a'$, $2c'$, a déjà été observée dans notre laboratoire par S. BRUNIE (3) sur des monocristaux de Ti_3Se_4 . On a montré alors que les périodes apparentes $2a'$ et $2c'$ ne correspondaient pas à une maille vraie, même approximative, mais qu'elles s'expliquaient par un effet de macle. Il s'agissait en réalité de Ti_3Se_4 monoclinique déjà connu ($a \simeq a'\sqrt{3}$; $b \simeq a'$; $c \simeq 2c'$). Dans le cristal maclé, la déformation monoclinique prend différentes directions autour de l'axe $\bar{c}$ moyen. Selon les plans de base, où $a \simeq b\sqrt{3}$, les réseaux de Ti_3Se_4 se superposent décalés de 60° les uns des autres autour de cet axe. On montre alors, par projection des réseaux réciproques, (fig. 21 a et b), que cette disposition donne l'apparence, dans le plan de projection et donc sur les diagrammes d'oscillation, d'une maille hexagonale $a^* = b^* = 2a'^*$.

On doit admettre que c'est le même phénomène de macle qui explique, dans notre étude, l'observation des mailles hexagonales $2a'$, $2c'$, pour les composés ternaires. Sur la figure 23 sont superposés les trois réseaux réciproques décalés de 60° de la maille vraie I du type Ti_3Se_4 ($a \simeq a'\sqrt{3}$, $b \simeq a'$, $c \simeq 2c'$), pour les plans $l = 2n$ et $l = 2n+1$. Les taches observables pour chaque réseau I, (conditions : $h + k + l = 2n$), sont représentées de façon différente sur les figures.

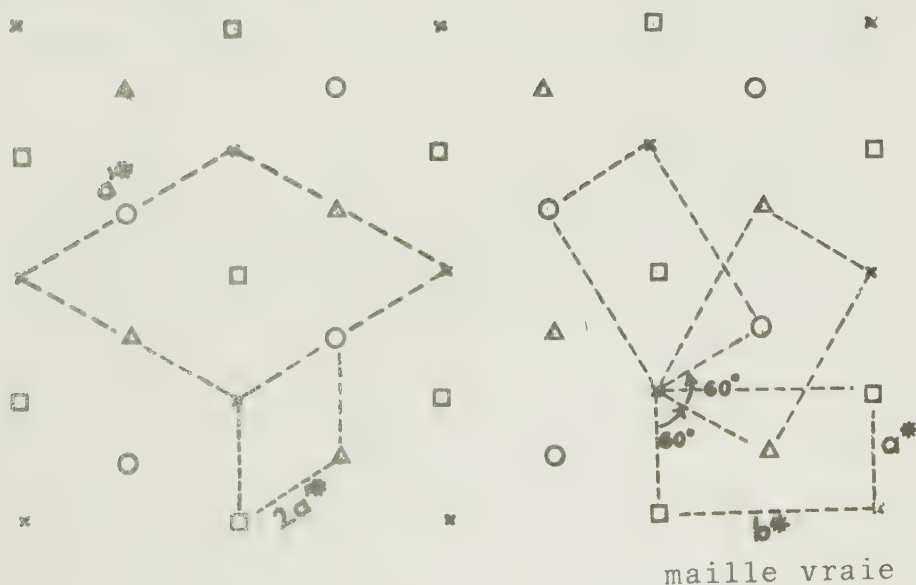
Pour les plans $l = 2n$, on a l'apparence d'un réseau réciproque B8 (h, k, l pairs), et pour $l = 2n+1$, on a extinction des taches correspondant à h et k pairs, ce qui correspond bien à nos observations.

Figure 21 : Interprétation de la symétrie apparente des cristaux de composés $Ti_3(Se,Te)_4$. D'après S. BRUNIF (4)
 Superposition de plans du réseau réciproque orthorhombique avec $l = \text{constante}$ et taches observées ($h + k + l = 2r$) notées différemment : $\square$ Δ $\circ$
 $\times$: noeuds du réseau réciproque.

a/ Plan $l = 2n$



b/ Plan $l = 2n + 1$



Le composé $\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$ étudié est donc du même type que celle de Ti_3Se_4 . Comme dans Ti_3Se_4 , d'ailleurs, des triplets manifestent une légère déformation

ne se présente pas de déformation monoclinique, car, dans les mêmes conditions, les diagrammes d'oscillation ne présentent pas de "triplets".

Mais la déformation monoclinique n'est pas du tout nécessaire pour expliquer (fig. 21) le maillage par "pseudo mériédrie réticulaire". En outre, pour les 3 cristaux étudiés on retrouve les mêmes règles d'extinction dans la maille apparente $2a'$, $2c'$.

Notre hypothèse de macle s'explique donc dans les trois cas.

Finalement, on a affaire, pour ces trois composés, à une structure lacunaire ordonnée du type $\text{M}_3\Box\text{X}_4$, analogue à celle de Ti_3Se_4 et Ti_3Te_4 . L'ordre des lacunes de titane et le phénomène de macle suffisent à expliquer toutes les taches de surstructure observées.

Il faut expliquer, en outre, l'aspect diffus des taches de surstructure apparaissant pour $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ et Ti_3SeTe_3 . Ces taches (fig. 20 b, c) sont relativement faibles par rapport aux taches analogues observées pour Ti_3SeTe_3 (fig. 20 a). On peut supposer que l'ordre des lacunes se limite dans ces 2 composés, à de petits domaines, l'empilement des anions des deux espèces n'étant pas modifié comme l'atteste la netteté des taches indexables en maille B8.

IV. DISCUSSION

Les résultats obtenus sur les composés $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ obtenus à 1000°C ne concordent pas selon qu'on considère,

provenant d'une même préparation, des poudres ou des monocristaux.

Les diagrammes de Guinier révèlent, au moins pour la majeure partie de chaque échantillon, l'établissement à 1000°C, d'une symétrie hexagonale avec une maille B8.

Les diagrammes d'oscillation, au contraire, montrent la présence dans les monocristaux trempés à partir de 1000°C, d'un ordre des lacunes entraînant l'existence d'une symétrie, orthorhombique ou monoclinique, qui correspond à une structure lacunaire ordonnée du type $M_3\Box X_4$.

Cependant, sur les diagrammes de Guinier des composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ riches en sélénium et trempés à partir de 1000°C, subsistent les raies très faibles d'une phase monoclinique. Il semble ainsi que la symétrie hexagonale apparaisse, pour les composés riches en tellure, à une température plus basse que pour les composés riches en sélénium, ce que pourrait confirmer l'observation, dans les cristaux de $Ti_3Se_2Te_2$ et de Ti_3SeTe_3 , de petits domaines à lacunes ordonnées, alors que l'ordre est bien mieux établi pour Ti_3Se_3Te . Cette variation de comportement en fonction du rapport Se/Te est d'ailleurs visible sur la figure 14 représentant les diagrammes de Guinier des produits $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ préparés et trempés à 800°C.

Enfin il semble bien que l'établissement de la symétrie hexagonale et la disparition de l'ordre des lacunes sont progressifs et ne s'achèvent qu'à une température supérieure à 1000°C, ce qui explique les résultats obtenus sur les monocristaux.

Les structures lacunaires ordonnées ternaires semblent ne pas pouvoir se former à 600°C, mais apparaissent entre 800 et 1000°C et sont conservées par trempe.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié les tellurures de titane Ti_uTe dans un large domaine de composition, ainsi que différents composés ternaires Ti-Se-Te. Les synthèses, en ampoules de silice, à partir des éléments, sont effectuées à l'aide de traitements thermiques variés qui comportent en particulier des trempes aux températures de 600, 800 et 1000°C.

- 1) Dans le système binaire Ti-Te nos études ont porté sur des composés Ti_uTe , préparés entre 400 et 1200-1350°C et tels que :

$$0,50 \leq u \leq 0,59 \quad \text{et} \quad 0,667 \leq u \leq 2,50$$

a) Pour $0,50 \leq u \leq 0,59$ se forment des composés hexagonaux purs non seulement à 600°C, mais également par exemple pour $u = 0,542$, entre 1000 et 1300°C. Ces composés sont stables à ces températures et leurs paramètres de maille varient légèrement en fonction des températures de traitement et de trempe. Leur structure dérivée du type B8 diffère vraisemblablement du type $Cd(OH)_2$, et il semble qu'aucune surstructure n'apparaisse pour ces composés riches en tellure. Pour $Ti_{0,542}Te$ trempé à partir de 1000°C on a : $a = 3,772 \pm 0,004 \text{ \AA}$;
 $c = 6,457 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

b) Pour $Ti_{0,667}Te$ (Ti_2Te_3) on retrouve la même maille B8 ; par trempe à 600°C : $a' = 3,873 \pm 0,004 \text{ \AA}$;
 $c' = 6,366 \pm 0,005 \text{ \AA}$,
par trempe à 800°C : $a' = 3,866 \pm 0,004 \text{ \AA}$;
 $c' = 6,350 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

c) La phase Ti_3Te_4 monoclinique à lacunes ordonnées, décrite par CHEVRETON et BERTAUT (14), présente un domaine homogène qui dépend de la température. On observe cette phase à 600°C entre $u = 0,67$ et $u = 0,80$ environ, et à 800°C pour $u = 0,75$ et $u = 0,79$. Elle semble disparaître vers 1000°C .

d) Pour $0,80 < u \leq 1,00$ on observe à 600°C un domaine biphasé. L'une des phases est monoclinique de composition voisine de $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$, l'autre tétragonale du type Ti_5Te_4 .

e) Aux compositions $\text{Ti}_{2,00}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{2,50}\text{Te}$ on n'observe, après des traitements à 800 ou 1000 - 1200°C , que la phase tétragonale Ti_5Te_4 (I 4/m), (12).

Ces résultats concordent assez bien avec ceux de CHEVRETON et BERTAUT (14), et avec ceux de RAAUM et col. (13) sauf dans le domaine $0,667 \leq u \leq 0,80$ dans lequel nous observons sur poudres, à haute température ($t > 800^\circ\text{C}$), l'apparition de composés hexagonaux et l'extension du domaine homogène de la phase hexagonale limitée à $\text{Ti}_{0,667}\text{Te}$ à 600°C . Ces composés ont une maille du type B8. La transformation qui est progressive, accompagne une disparition partielle de l'ordre des lacunes : seule l'alternance selon l'axe $\vec{c}$ de plans "pleins" et de plans lacunaires semble conservée. Ceci confirme en partie les observations de EHRLICH (8). Cependant, on n'observe pas, même après traitement et trempe à température élevée, 1000 à 1200°C , de composé hexagonal correspondant aux compositions $\text{Ti}_{0,90}\text{Te}$ et $\text{Ti}_{1,00}\text{Te}$.

Cette étude des composés Ti_uTe à des températures différentes, nous permet de lever un certain nombre de contradictions de la bibliographie de ce système qui s'expliquent à la fois par les difficultés de préparation et par l'influence de la température sur les caractéristiques structurales.

En particulier, après les observations effectuées sur des composés binaires et ternaires $Ti_3Se_xTe_{4-x}$, il semble bien que le composé hexagonal "TiTe", à paramètres de maille $a = 2a'$, $c = 2c'$, mentionné à la fois par Mc TAGGART et WADSLEY (9) et par HAHN et NESS (11) corresponde en fait à un composé sans déformation monoclinique ou orthorhombique, appartenant au domaine homogène de la phase Ti_3Te_4 à structure lacunaire ordonnée du type $M_3\Box X_4$ ($a \simeq a'\sqrt{3}$; $b \simeq a'$; $c \simeq 2c'$). Ce composé est d'ailleurs signalé par les auteurs comme étant largement non stoechiométrique (10 % de lacunes).

2°) Dans le système ternaire Ti-Se-Te nous avons préparé différents composés nouveaux :

a) Les composés $TiSe_xTe_{2-x}$ ont été obtenus vers $1000^\circ C$ après trempe à partir de $800^\circ C$. Leur structure hexagonale est du même type que celles de $TiTe_2$ et $TiSe_2$, et dérive du type B8 par création de lacunes de titane. Les paramètres varient de façon continue et quasi linéaire de $TiTe_2$ à $TiSe_2$. Dans ces composés, l'alternance selon l'axe $\vec{c}$ de plans "pleins" et "vides" en titane n'est pas aussi rigoureuse que dans la structure de type $Cd(OH)_2$.

b) Les composés $Ti_{1+x}SeTe$ ont été préparés respectivement à $800^\circ C$ avec trempe à partir de $800^\circ C$, et à $1000^\circ C$, la fin du traitement s'effectuant à $800^\circ C$ avec trempe à partir de cette température.

- A $800^\circ C$, pour $x \leq 0,32$, nous avons obtenu des composés hexagonaux purs, bien cristallisés. Pour $x > 0,32$, nous observons à la fois une certaine hétérogénéité et une tendance à la déformation monoclinique qui se manifestent nettement à $600^\circ C$ pour $x = 0,50$.

- Après passage à $1000^\circ C$ et trempe à $800^\circ C$, nous obtenons des composés hexagonaux quelle que soit la valeur prise par x entre 0 et 1.

Aussi bien les composés hexagonaux obtenus à 800°C, que ceux obtenus après passage à 1000°C, ont une maille B8 ($a = a'$; $c = c'$). Les valeurs des paramètres varient de façon continue quand on passe de $x = 0$ à $x = 1$, (de MX à MX_2), pour les composés obtenus par traitement à 1000 puis à 800°C, et il semble qu'il en soit de même pour ceux traités à 800°C malgré leur mauvais état de cristallisation lorsque $1+x > 1,32$, composition correspondant à M_2X_3 .

c) Les composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$ ont été obtenus par des traitements à 600, 800 et 1000°C, avec trempe à partir de ces mêmes températures.

- A 600°C, nous obtenons pour $0 < x < 4$, des mélanges de composés monocliniques appartenant à deux phases ternaires distinctes, dont les paramètres sont respectivement voisins de ceux de Ti_3Te_4 et de Ti_3Se_4 , monocliniques et obtenus à 600°C. Ces composés sont isotypes de Cr_3Se_4 avec la structure lacunaire ordonnée du type $M_3\Box_4$, de paramètres : $a \simeq a'\sqrt{3}$; $b \simeq a'$; $c \simeq 2c'$.

- A 800°C, puis 1000°C, ces mélanges se transforment en composés ternaires à maille hexagonale B8 (a' ; c'). A 1000°C, les paramètres a' et c' varient alors de façon continue, dans une série de composés ternaires $Ti_3Se_xTe_{4-x}$, lorsqu'on passe de Ti_3Te_4 à Ti_3Se_4 .

Les monocristaux de Ti_3Se_3Te , $Ti_3Se_2Te_2$, Ti_3SeTe_3 préparés à 1000°C et trempés à partir de 1000 ou de 800°C comportent, en petits domaines pour $Ti_3Se_2Te_2$ et Ti_3SeTe_3 , un ordre des lacunes analogue à celui de Ti_3Se_4 et Ti_3Te_4 monocliniques (14). La maille vraie est monoclinique pour Ti_3Se_3Te et orthorhombique pour $Ti_3Se_2Te_2$ et Ti_3SeTe_3 . Dans les trois cas la maille apparente est hexagonale ($2a'$; $2c'$), en raison d'un phénomène de macle selon les plans (00.1) avec décalage de 60° autour de l'axe $\vec{c}$, et

de la valeur du rapport $a/b = \sqrt{3}$ des paramètres de la maille vraie, quasi orthohexagonale. Ce phénomène est analogue à celui déjà observé dans Ti_3Se_4 monoclinique (3).

Ainsi, avec les composés binaires Ti_uTe comme avec les composés ternaires $Ti-Se-Te$:

1°) Pour les valeurs du rapport atomique M/X ou $M/X+X'$ inférieures à $2/3$, on obtient des composés hexagonaux stables à basse et à haute température, de structure lacunaire dérivant du type B8. Nous n'avons observé aucune surstructure pour les produits que nous avons étudiés dans ces domaines de composition.

2°) Pour les valeurs de M/X et $M/X+X'$ supérieures à $2/3$ le domaine homogène des phases hexagonales, incluant à $600^\circ C$ les compositions Ti_2Te_3 et $Ti_{1,32}SeTe$, s'étend à haute température ($t \geq 1000^\circ C$) au moins, respectivement pour les composés Ti_uTe et $Ti_{1+x}SeTe$, jusqu'à $Ti_{0,80}Te$ et Ti_2SeTe .

3°) Par contre, à température plus basse ($600^\circ C$), pour les compositions voisines de Ti_3Te_4 , on obtient des composés monocliniques à structure lacunaire ordonnée du type $M_3\Box X_4$. Les composés ternaires correspondants, $Ti_3Se_xTe_{4-x}$, ne se forment pas à cette température ($0 < x < 4$).

Mais il est possible de les obtenir après traitement entre 800 et $1000^\circ C$. Ils ont pu être identifiés par l'étude de monocristaux de Ti_3Se_3Te (monoclinique), $Ti_3Se_2Te_2$ et Ti_3SeTe_3 (orthorhombiques) préparés à $t \geq 800^\circ C$.

La structure lacunaire ordonnée $M_3\Box X_4$ apparaît plus stable, à température croissante, pour les composés ternaires riches en sélénium que pour ceux riches en tellure et sa disparition donne lieu, dans les composés $Ti_{0,72}Te$

à $\text{Ti}_{0,79}\text{Te}$, à des variations progressives des paramètres de maille et de la symétrie du réseau.

Nous n'avons jusqu'ici décelé aucun ordre des anions dans les composés ternaires. Il semble, dans les composés $\text{TiSe}_x\text{Te}_{2-x}$ et $\text{Ti}_3\text{Se}_x\text{Te}_{4-x}$ hexagonaux dont les paramètres a et c varient presque linéairement en fonction de x , que nous ayons plutôt affaire à un désordre des anions.

Les différentes transformations de structure que nous avons observées, tant en fonction de la teneur en titane que des températures de traitement, doivent s'accompagner d'une évolution des différentes propriétés physiques. Des études de conductibilité électrique devront nous apporter des renseignements complémentaires, en particulier sur les configurations électroniques des cations.

Appendice

Tableaux d'indexation des diagrammes de Guinier

TABLEAU I

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_{0,667}\text{Te}$ - (32 jours à 600°C - trempe à 600°C) - $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - 40 kV - Etalon interne Al -
Forme quadratique pour la maille hexagonale :

$$10^5 \sin^2 \theta = 5276 (h^2 + hk + k^2) + 1464 l^2.$$

Iobs	$10^5 \sin^2 \theta$		$h' \ k' \ l'$	
	obs.	cal.	raies $\lambda/2$	raies λ
f	1485 ± 22	1464	00.2	00.1
f	1706 ± 22	1685	10.1	
tf ⁻	2806 ± 28	2783	10.2	
tf ⁻	3987 ± 34	3957	11.0	
tf ⁻	4609 ± 18	4613	10.3	
m ⁺	5298 ± 20	5276		10.0
m ⁺	5875 ± 21	5856		00.2
tF	6762 ± 22	6740		10.1
F	10873 ± 27	10852		-111 Al-
F	11140 ± 27	11132		10.2
f	13192 ± 30	13176		00.3
m	14488 ± 31	14482		-200 Al-
tF	15833 ± 32	15828		11.0
m ⁺	18459 ± 34	18452		10.3
f ⁺	21132 ± 36	21104		20.0
m ⁺	21691 ± 36	21684		11.2
F ⁺	22589 ± 36	22568		20.1
f ⁺	23423 ± 37	23424		00.4
m	26974 ± 39	26960		20.2
f	28703 ± 39	28700		10.4
m	28972 ± 40	28972 29004		-220 Al- 11.3
m	34296 ± 41	34280		20.3
f ⁻	36971 ± 42	36932		21.0
m ⁺	38391 ± 42	38396		21.1
m	39234 ± 43	39252		11.4
m	39796 ± 43	39796		-311 Al-
m ⁻	41855 ± 43	41876		10.5
m	42799 ± 43	42788		21.2
f	43353 ± 43	43413		-222 Al-

TABLEAU II

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ - (32 jours à 600°C - trempe à 600°C) $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - 40kV - Etalon interne Al.

Forme quadratique pour la maille monoclinique

$$10^5 \sin^2 \theta = 1247,44 h^2 + 4034,2 k^2 + 370,125 l^2 + 13,5 hl$$

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'l'
	obs.	cal.		
tf ⁻	1500 ± 11	1481	002	00.1
tf ⁻	1619 ± 11	[1602 1628	[202 202	[10.1 10.1
			$\lambda/2$	$\lambda/2$
tf	4417 ± 18	4403	011	
tf ⁻	4631 ± 18	4617	103	
tf	5009 ± 19	4980	200	10.0
f ⁺	5288 ± 20	5278	110	
m ⁺	5922 ± 21	5924	004	00.2
f	6399 ± 21	6409	202	10.1
m ⁺	6515 ± 22	6513	202	
tF	6733 ± 44	[6733 6785	[112 112	
f	7379 ± 23	7366	013	
tf	9410 ± 50	[9357 9409	[211 211	
f	10570 ± 27	10578	105	
m	10859 ± 27	10852	- 111	10.2
m	11159 ± 27	11151	114	
m	11259 ± 28	11255	114	
tf ⁻	12414 ± 29	12424	213	
tf ⁻	13228 ± 30	13291	015	
m	14488 ± 31	14482	-200	11.0
m ⁺	15261 ± 31	15238	310	
m ⁺	16137 ± 32	16132	020	
f	18132 ± 34	[18141 18155	[215 206	10.3
m	18510 ± 34	[18467 18531	[206 116	
f ⁺	18667 ± 34	18687	116	
f	20912 ± 35	[21007 21007 21297	[220 314 402	11.2
m	21303 ± 36	21319	314	
f ⁺	22084 ± 36	22057	024	
m ⁺	22607 ± 37	22645	222	

TABLEAU IV

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ (18 h à 1000°C - trempe à 1000°C .) - $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - 40 kV - Etalon interne Al

Forme quadratique pour la maille monoclinique :

$$10^5 \sin^2 \theta \approx 1286,6 h^2 + 3984 k^2 + 369 l^2$$

Iobs	$10^5 \sin^2 \theta_c$		h k l	h'k'l'
	obs.	cal.		
f ⁻	1484 ± 11	1476	002	00.1
f ⁻	1679 ± 11	{1655 1686	202 112	
tf ⁻	2793 ± 14	2762	114	λ/2
tf ⁻	5146 ± 19	5146	200	
m	5261 ± 19	5270	110	10.0
m ⁺	5914 ± 21	5904	004	
tF	6653 ± 22	6622	202	10.1
tF	6775 ± 22	6746	112	
tf ⁻	7389 ± 46	7305	013	10.2
tf ⁻	9498 ± 26	9497	211	
tf ⁻	10350 ± 54	10511	105	10.3
m ⁺	10870 ± 27	10852	-111 Az-	
tf ⁻	10986 ± 54	11050	204	11.0
F	11146 ± 54	11174	114	
f	13284 ± 30	13284	006	11.2
m	14482 ± 31	14482	-200 Az-	
tF	15516 ± 64	15558	310	20.1
m	15935 ± 32	15936	020	
tf ⁻	18307 ± 68	18353	215	10.3
F	18497 ± 34	{18430 18554	206 116	
f	21317 ± 36		?	11.2
m	21504 ± 36	21462	314	
m	21849 ± 36	21840	024	20.1
m ⁺	22505 ± 36	22556	222	

TABLEAU V

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_{0,75}\text{Te}$ (trempé à 800°C après traitement à 1000°C) $\lambda = \text{CoK}\alpha_1 - 30 \text{ kV}$.

Forme quadratique pour la maille hexagonale :

$$10^5 \sin^2 \theta = 7110 (h^2 + hk + k^2) + 1980 l^2$$

Iobs.	$10^5 \sin^2 \theta$		$h'k'l'$	
	obs.	cal.	raies $\lambda/2$	raies λ
tf ⁻	1992 ± 12	1980	00.2	00.1
f ⁺	{ 2180 2288 ± 13	2272	10.1	
f	3740 ± 17	3757	10.2	
f	5235 ± 20	5333	11.0	
f	6231 ± 21	6232	10.3	
m	7110 ± 22	7110		10.0
tf	7322 ± 23	7313	11.2	
tf	7609 ± 23	7605	20.1	
m	7929 ± 24	7920		00.2
tF	9093 ± 25	9090		10.1
tf ⁻	11600 ± 56	11565	20.3	
tf ⁻	13024 ± 58			?
tf ⁻	13334 ± 60	13253	11.4	
m ⁺	15045 ± 31	15030		10.2
tf ⁻	17807 ± 33	17820		00.3
m ⁺	21314 ± 36	21330		11.0
m	24935 ± 38	24930		10.3
tf ⁻	28502 ± 78	28440		20.0
m	29261 ± 40	29250		11.2
m ⁺	30403 ± 40	30420		20.1
f	31687 ± 41	36680		00.4
m	36369 ± 42	36360		20.2

TABLEAU VII

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_{1,16}\text{SeTe}$ (13 jours à 800°C - trempe à 800°C) - $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV - Etalon interne Al_2O_3
 Forme quadratique pour la maille hexagonale :

$$10^5 \sin^2 \theta = 5865 (h^2 + hk + k^2) + 1506 l^2.$$

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$		$h'k'l'$	
	obs.	cal.	raies $\lambda/2$	raies λ
m	1513 ± 11	1506	00.2	00.1
tf	1859 ± 12	1843	10.1	
tf ⁻	2721 ± 14	2722	-111 Al -	
tf ⁻	~2989 ± 15	2977	10.2	
tf ⁻	4412 ± 36	4399	11.0	
tf ⁻	4869 ± 38	4855	10.3	
m	5875 ± 21	5865		10.0
m ⁺	6024 ± 21	6024		00.2
tF	7373 ± 23	7371		10.1
F ⁻	10853 ± 27	10852		-111 Al -
F	11878 ± 28	11889		10.2
f	13558 ± 30	13554		00.3
m	14482 ± 31	14482		-200 Al -
tF	17597 ± 33	17595		11.0
tf	19121 ± 34	19101		11.1
m ⁺	19406 ± 34	19419		10.3
m	23622 ± 37	23619		11.2
f ⁺	24076 ± 37	24096		00.4
F ⁻	24977 ± 38	24966		20.1
m	28952 ± 40	28972		-220 Al -
m	29496 ± 40	29484		20.2
tf	29975 ± 40	29961		10.4
f	31168 ± 40	31149		11.3
m	37017 ± 86	37014		20.3
m	39831 ± 43	39796		-311 Al -
tf ⁻	41112 ± 86	41055		21.0
m	41696 ± 43	41691		11.4
m ⁺	42553 ± 43	42561		21.1
m	43396 ± 43	43413		-222 Al -

TABLEAU VIII

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ ($\text{Ti}_{1,50}\text{SeTe}$) obtenu à 600°C -
 $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - 40 kV - Etalon interne Al .

Forme quadratique pour la maille monoclinique : $a \approx a'\sqrt{3}$, $b \approx a'$
 $c \approx 2c'$.

$$10^5 \sin^2 \theta = 1451 h^2 + 4884 k^2 + 408,92 l^2 + 25 hl$$

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$		$h \ k \ l$		$h'k'l'$	
	obs.	cal.	Phase	Phase	Phase	Phase
			" Ti_3Se_4 "	" Ti_3Te_4 "	" Ti_3Se_4 "	" Ti_3Te_4 "
tf ⁻	1629 ± 11	1636	002		00.1	
tf ⁻	1879 ± 12	1885	101			
tf	5070 ± 19	{ 5057 5093	{ 10 $\bar{3}$ 011			
tf ⁻	5227 ± 19	5207	103			
tf ⁻	6151 ± 21	6135	110		10.0	
m ⁺	6543 ± 22	6543	004		00.2	
F	6749 ± 22	6759		11 $\bar{2}$		10.1
m ⁻	7350 ± 23	7340	20 $\bar{2}$			
m	7517 ± 23	7540	20 $\bar{2}$		10.1	
F	7719 ± 23	7721	11 $\bar{2}$			
tf ⁺	7809 ± 23	7821	11 $\bar{2}$			
tf	8361 ± 24	8365	013			
tf ⁻	10516 ± 27	10568		105		
F	10853 ± 27	10852				-111 Al -
m	11129 ± 27	11209		{ 11 $\bar{4}$ 114 }		10.2
tf ⁻	11796 ± 28	11801	105			
m ⁻	12162 ± 29	12148	20 $\bar{4}$			
m	12363 ± 58	12424		213		
m	12555 ± 58	{ 12579 12548	{ 11 $\bar{4}$ 204 }		10.2	
m	12755 ± 29	12779	114			
tf ⁻	13531 ± 30	13543	301			
tf ⁻	14033 ± 30	14019	213			
m ⁺	14482 ± 31	14482				-200 Al -
m ⁺	17724 ± 33	17743	310			
tf	18711 ± 34	18736	020		11.0	

TABLEAU X

Diagramme de Guinier de $\text{TiSe}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ - obtenu à 800°C -

$\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - 40 kV - Etalon interne Al

Forme quadratique pour la maille hexagonale :

$$10^5 \sin^2 \theta = 5809 (h^2 + hk + k^2) + 1452 l^2$$

Iobs	$10^5 \sin^2 \theta$		$h'k'l'$	
	obs.	cal.	raies $\lambda/2$	raies λ
f	1467 ± 10	1452	00.2	00.1
f	1825 ± 12	1815	10.1	
tf ⁻	2919 ± 15	2904	10.2	{10.0 00.2
tf ⁻	4380 ± 18	4357	11.0	
tf ⁻	4783 ± 38	4720	10.3	
F	5814 ± 20	5809		
		5201		
tf ⁻	6208 ± 42	6172	20.1	
tF	7284 ± 23	7260		10.1
m ⁺	10862 ± 27	10852		-111 A ₂ -
m ⁺	11614 ± 28	11617		10.2
tf ⁻	13104 ± 29	13070		00.3
m	14482 ± 31	14482		-200 A ₂ -
tF	17431 ± 33	17425		11.0
m	18864 ± 34	18877		10.3
m ⁺	23227 ± 37	23232		{00.4 20.0
		23236		20.1
F	24676 ± 38	24688		-220 A ₂ -
m ⁺	28988 ± 40	28972		{10.4 20.2
		29041		11.3
		29044		{00.5 20.3
tf	30496 ± 40	30495		-311 A ₂ -
m ⁻	36306 ± 42	36300		{21.0 11.4
		36304		{10.5 21.1
m	39788 ± 43	39796		-222 A ₂ -
m	40640 ± 43	40663		
		40659		
F	42101 ± 43	42109		
		42115		
f	43404 ± 43	43413		

TABLEAU XII

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_3\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{3,5}$ - Traitement et trempe à 600°C - $\lambda = \text{CuK}\alpha$ - 40 kV - Etalon interne Al -

Forme quadratique pour la maille monoclinique :

$$10^5 \sin^2 \theta = 1232,6 h^2 + 4054,5 k^2 + 369,5 l^2 + 16,25 hl$$

Iobs.	$10^5 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'l'
	obs.	cal.		
tf ⁻	1482 ± 11	1478	002	00.1
tf ⁻	1592 ± 22	{ 1587	{ 10 $\bar{1}$	
		1619	{ 101	
tf ⁻	1673 ± 11	1680	{ 11 $\bar{2}$ $\lambda/2$	
			{ 112 $\lambda/2$	
tf ⁻	4421 ± 18	4425	011	
tf ⁻	4906 ± 38	4930	200	10.0
f ⁺	5273 ± 20	5288	110	
m ⁺	5912 ± 21	5912	004	00.2
f ⁺	6339 ± 21	6343	20 $\bar{2}$	10.1
m ⁺	6459 ± 21	6473	202	
tF	6721 ± 66	{ 6734	{ 11 $\bar{2}$	
		6798	{ 112	
tf ⁻	7377 ± 23	7381	013	
tf ⁻	9378 ± 50	{ 9323	{ 21 $\bar{1}$	
		9387	{ 211	
tf ⁻	10573 ± 27	10552	105	
F	10866 ± 27	10852	- 111 Al -	10.2
m	11129 ± 27	11135	11 $\bar{4}$	
m	11269 ± 28	11265	114	
tf ⁻	12402 ± 29	12409	213	
tf ⁻	12260 ± 60	{ 15293	{ 013	
		13304	{ 006	00.3
m ⁺	14469 ± 31	14482	200 Al -	
m ⁺	15148 ± 31	15148	310	1.10
f	15786 ± 32	15844	(11.0 B8)	
m	16217 ± 32	16218	020	
tf	18085 ± 34	{ 18038	{ 20 $\bar{6}$	
		18061	{ 215	
m	18483 ± 34	{ 18430	{ 206	10.3
		18494	{ 11 $\bar{6}$	
f ⁺	18701 ± 34	18690	116	11.2
f	20901 ± 35	20864	31 $\bar{4}$	
f	21243 ± 36	21256	314	
tf	21680 ± 36	21679	(11.2 B8)	
f	22127 ± 36	{ 22093	{ 21 $\bar{6}$	
		22130	{ 024	
		22163	{ 017	
m	22637 ± 74	22691	222	
f	23693 ± 37	23648	008	0.04
m ⁺	28980 ± 40	28972	- 220 Al -	

TABEAU XIII

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_3\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{3,5}$ - Préparation et trempe à 1000°C . $\text{CuK}\alpha_1$ - 40 kV - Etalon interne Al -

Forme quadratique pour la maille hexagonale :

$$10^5 \sin^2 \theta = 5376 (h^2 + hk + k^2) + 1483 l^2$$

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$		$h'k'l'$	
	obs.	cal.	raies $\lambda/2$	raies λ
f ⁻	1497 ± 11	1483	00.2	00.1
tf ⁺	1726 ± 11	1715	10.1	
tf ⁻	2840 ± 14	2827	10.2	
tf ⁻	4060 ± 17	4032	11.0	
tf ⁻	4685 ± 18	4681	10.3	
m ⁺	5392 ± 20	5376		10.0
m ⁺	5941 ± 21	5932		00.2
tF	6874 ± 22	6859		10.1
m ⁺	10865 ± 27	10852		-111 Al -
tF	11316 ± 28	11308		10.2
f ⁻	13370 ± 30	13347		00.3
m	14479 ± 31	14482		-200 Al -
tF	16127 ± 32	16128		11.0
m ⁺	18718 ± 34	18723		10.3
f ⁺	21511 ± 36	21504		20.0
m ⁺	22047 ± 36	22060		11.2
F	22984 ± 37	22987		20.1
m ⁺	23726 ± 37	23728		00.4
m ⁺	27444 ± 39	27436		20.2
m	28956 ± 40	28972		-220 Al -
tf	29142 ± 40	29104		10.4
f ⁺	29480 ± 40	29475		11.3
m ⁺	34873 ± 42	34851		20.3
f ⁻	37629 ± 42	37632		21.0
F ⁻	(39182) ± 43	(39115)		21.1
m ⁺	(39993) ± 43	(39796)		-311 Al -
m ⁻	(42718) ± 43	(42451)		10.5
m ⁺	(43677) ± 43	(43413)		-222 Al -

TABLEAU XIV

Diagramme de Guinier de $\text{Ti}_3\text{Se}_{5,5}\text{Te}_{0,5}$ - Préparation et trempe à 1000°C - $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ - 40 kV - Etalon interne Al -
Forme quadratique pour la maille hexagonale :

$$10^5 \sin^2 \theta = 5959 (h^2 + hk + k^2) + 1612 l^2.$$

Iobs.	$10^5 \sin^2 \theta$		$h' \ k' \ l'$	
	obs.	cal.	raies $\lambda/2$	raies λ
m	1613 ± 11	1612	00.2	00.1
tf	1887 ± 12	1895	10.1	
tf ⁻	4452 ± 18	4469	11.0	
f	5953 ± 21	5959		10.0
m ⁺	6455 ± 21	6448		00.2
tF	7569 ± 23	7571		10.1
m ⁺	10850 ± 27	10852		-111 Al -
tF	12358 ± 29	12407		10.2
m	14459 ± 31	14482		-200 Al -
tF	17877 ± 33	17877		11.0
tf ⁻	19497 ± 35	19489		11.1
F	20460 ± 35	20467		10.3
m	24356 ± 37	24325		11.2
m ⁺	25482 ± 38	25448		20.1
m	25790 ± 38	25792		00.4
m	28972 ± 40	28972		-220 Al -
m ⁺	30327 ± 40	30284		20.2
tf ⁻	31768 ± 41	31751		10.4
tf ⁺	32416 ± 41	32385		11.3
m	38374 ± 42	38344		20.3
m	39856 ± 43	39796		-311 Al -
m ⁺	43253 ± 86	43325		21.1
m ⁺	43400 ± 43	43413		-222 Al -

Bibliographie

1. E. F. BERTAUT - *Compt. Rend.* (1953) p. 557
2. M. CHEVRETON - Thèse doctorat - LYON (1964)
3. S. BRUNIE - Thèse doctorat - LYON (1970)
4. B. PETIT - Thèse de spécialité - LYON (1969)
5. G. BERODIAS - Thèse de spécialité - LYON (1966)
6. D. BABOT - Thèse de spécialité - LYON (1969)
7. I. OFTEDAL - *Z. Physik Chem.* 134 (1928) p. 301.
8. P. EHRLICH - *Z. Anorg. Chem.* 260 (1949) p. 1.
9. F.K. Mc TAGGART, A.D. WADSLEY - *Austral. J. Chem.* 2 (1958) n° 4 p. 445-57.
10. J. BEAR, F.K. Mc TAGGART - *Austral. J. Chem.* 11 (1958) p. 458.
11. H. HAHN, P. NESS - *Naturwissenschaften* 44 (1957) p. 581
- *Z. Anorg. Allg. Chem.* 302 (1959) p. 17
12. F. GRONVOLD, A. KJEKSHUS, F. RAAUM - *Acta Cryst.* 14 (1961) p. 930.
13. F. RAAUM, F. GRONVOLD, A. KJEKSHUS, H. HARALDSEN
Z. Anorg. Allg. Chem. 317 (1962) p. 91.
14. M. CHEVRETON, E.F. BERTAUT - *C.R. Acad. Sc. Fr.* (1962) 255,
n° 3 p. 1059-62.
15. A. SUZUKI, P.G. WAHLBECK - *J. Phys. Chem.* 70 (1966) p. 1914.
16. S. BRUNIE, M. CHEVRETON - *Mat. Res. Bull.* (1968) 3, n°4, p.309-14.
17. Y. JACQUIN et M. HUBER - *C.R. Acad. Sc. Fr.* (1966) 262,
n° 13, p. 1059-62.
18. Y. JACQUIN - Thèse Paris (1968)
19. L.M. DORONINA, V.S. FILATKINA, S.S. BATSANOV - *Izv, Akad-Nauk SSSR - Neorg. Mat.* Vol. 3, n° 9 (Sept 1967) p. 1696-97.
20. S.S. BATSANOV, L.M. DORONINA - *Izv - Akad - Nauk SSSR - Neorg. Mat.* Vol. 2, n° 3 (Mars 1966) p. 491-94.
21. D. BABOT, M. CHEVRETON, S. BRUNIE - *Bull. Soc. Chim.* (Mai 1970) n° 7 p. 52.
22. S. BRUNIE, M. CHEVRETON - *C.R. Acad. Sci.* (sous presse)
23. J.M. BLÖCHER, J.E. CAMPPBELL, *J. Am Chem. Soc.* 71 (1949) 4040.
24. A. GUINIER - *Théorie et technique de la radiocristallographie* - Dunod 1956.
25. *Nat. Bur. Standards US - Rep.* 6287 p. 21 - Nov. Déc. 1958.



TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>Introduction</u>	3
<u>Chapitre I - Techniques expérimentales</u>	9
I. Préparation des produits	9
II. Etude aux rayons X	10
1 - Chambre de Guinier	10
2 - Chambre de Debye-Scherrer	12
3 - Chambre à monocristaux.	12
<u>Chapitre II - Etude des composés titane-tellure</u>	13
I. Etude du domaine $\text{Ti}_{0,50}\text{Te}-\text{Ti}_{0,59}\text{Te}$	13
1 - Préparations	13
2 - Etude par diffraction X	14
a - Etude des poudres	14
b - Etude de monocristaux	17
II. Etude du domaine $\text{Ti}_{0,667}\text{Te}-\text{Ti}_{2,50}\text{Te}$	18
1 - Produits de composition : $0,667 \leq u \leq 1,00$	18
a - Préparations	18
b - Etude des produits préparés et trempés à 600°C	19
c - Etude des produits préparés et trempés à 800 et 1000°C	23
2 - Produits obtenus pour les compositions de départ : $0,90 \leq u \leq 2,50$	25
Résumé et discussion	28

Chapitre III - Etude des composés $Ti_{1+x}SeTe$ et

Introduction	31
I. Etude des composés $Ti_{1+x}SeTe$	31
1. Préparations	31
2. Résultats	32
a - Etude des poudres	32
b - Etude des monocristaux	41
II. Etude des composés $TiSe_xTe_{2-x}$	44
III. Résumé et discussion	48

Chapitre IV - Etude des composés $Ti_3Se_xTe_{4-x}$

I. Produits préparés	53
II. Etude des poudres	54
1 - Produits traités à 600°C (première série)	54
2 - Produits traités à 800°C (deuxième série)	58
3 - Produits traités à 1000°C	60
4 - Résumé et discussion	64
III. Etude de monocristaux	66
1 - Identification des cristaux	66
2 - Méthode d'étude	66
3 - Résultats expérimentaux	66
4 - Recherche d'un modèle structural	69
IV. Discussion	74
Résumé et conclusions	77
Appendice : Tableaux d'indexation des diagrammes de Guinier	83
	93
Bibliographie	95

Vu.

Les membres du jury :

E.F. Bureau

[Signature]

[Signature]

to heretox

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Daniel Muller

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 20 janvier 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

[Signature]

J. BOIDIN



